



SKRIPSI

**PENGARUH PENAMBAHAN MODULATOR
ASAM ASETAT PADA SINTESIS *METAL
ORGANIC FRAMEWORK* TIPE HKUST-1**

MUHAMMAD RAIHAN HASAN
NRP 1411 100 087

Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA
2015



FINAL PROJECT

**THE EFFECT OF ACETIC ACID ADDITION AS
A MODULATOR IN METAL ORGANIC
FRAMEWORK SYNTHESIS TYPED HKUST-1**

MUHAMMAD RAIHAN HASAN
NRP 1411 100 087

Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA
2015

LEMBAR PENGESAHAN

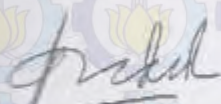
**PROSEDUR PENAMBAHAN MODULATOR ASAM
LELAT PADA SINTESIS METAL ORGANIC
FRAMEWORK TIPE HKUST-1**

SKRIPSI

Oleh:


MUHAMMAD RAIHAN HASAN
NRP 1411 100 087

Surabaya, 1 Juli 2015
Dosen Pembimbing,



Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D
NIP. 19600622 198603 2 002

Mengetahui:
Ketua Jurusan Kimia



Hamzah Fapsuri, M.Si, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

**PENGARUH PENAMBAHAN MODULATOR ASAM
ASETAT PADA SINTESIS *METAL ORGANIC*
FRAMEWORK TIPE HKUST-1**

Nama Mahasiswa : Muhammad Raihan Hasan
NRP : 1411 100 087
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D

ABSTRAK

Material HKUST-1 dengan rumus molekul $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ berhasil disintesis dengan prekursor tembaga nitrat dan *trimesic acid* menggunakan metode solvotermal dalam pelarut etanol:DMF dan penambahan modulator asam asetat. Sintesis dilakukan dalam autoklaf berlapis teflon pada suhu 100 °C selama 10 jam. Campuran kemudian disaring dan padatan yang diperoleh dicuci dengan metanol sehingga didapatkan serbuk biru. Serbuk biru HKUST-1 dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, dan absorpsi-desorpsi Nitrogen. Masing-masing padatan menghasilkan puncak karakteristik HKUST-1 dengan kristinitas yang tinggi pada penambahan asam asetat dengan jumlah tertentu dan menunjukkan ukuran partikel yang berbeda. Penambahan ekuivalen modulator asam asetat dalam kondisi optimum menyebabkan ukuran kristal HKUST-1 yang semakin kecil sedangkan penambahan volume modulator asam asetat secara berlebih menyebabkan ukuran kristal yang semakin besar dan tidak beraturan.

Kata kunci: HKUST-1, solvotermal, modulator asam asetat

THE EFFECT OF ACETIC ACID ADDITION AS A MODULATOR IN METAL ORGANIC FRAMEWORK SYNTHESIS TYPED HKUST-1

Name : Muhammad Raihan Hasan

NRP : 1411 100 087

Department : Kimia ITS

Lecturer advisor : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D

ABSTRACT

Metal Organic Framework typed HKUST-1 with molecular formula of $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ have been synthesized using copper nitrate and trimesic acid as precursor using solvothermal method in etanol:DMF as a solvent with addition of acetic acid as a modulator. The synthesis was performed using teflon-lined autoclave at 100 °C for 10 hours. The reaction mixture was filtered and the solid was washed with methanol to obtain the blue powder. The blue powder of HKUST-1 were characterized with XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, and Nitrogen adsorption-desorption measurements. Each of powder are obtained having high crystallinity with a number of specific acetic acid addition and showing a difference particle size of crystal. The addition of acetic acid modulator in optimum condition can lead crystal size smaller while an excess addition of acetic acid modulator can lead to a bigger particle size and bulk crystal.

Keywords : *HKUST-1, solvothermal, acetic acid modulator*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbilalamin, puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan segala anugerah dan kemudahannya sehingga naskah skripsi yang berjudul **“Pengaruh Penambahan Modulator Asam Asetat pada Sintesis Metal Organic Framework tipe HKUST-1”** dapat diselesaikan dengan baik. Naskah ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu, penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dra. Ratna Edianti, MS, Ph.D, selaku dosen pembimbing serta dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan revisi selama penyusunan naskah skripsi.
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D, selaku ketua jurusan kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah skripsi dapat terselesaikan dengan baik
3. Ayah dan Ibu yang selalu memberikan dukungan, doa, dan motivasi di kala lapang dan sempit.
4. Sahabat seperjuangan saya, mas Fikri dan Mery Kahardina, S.Si yang selalu menemani dalam berdiskusi terkait topik skripsi.
5. Teman-teman Chemits, ITS JAZZ, dan Mabes Group yang menemani dikala sempit dalam menyusun skripsi.

Penulis menyadari bahwa penulisan naskah skripsi ini tidak lepas dari berbagai kekurangan. Oleh karena itu, penulis sangat terbuka terhadap kritik dan saran terkait dengan skripsi. Semoga naskah ini mampu memberikan manfaat bagi para pembacanya.

Surabaya, 1 Juli 2015

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	ii
ABSTRAK	iv
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 LATAR BELAKANG.....	1
1.2 Permasalahan	2
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Metal Organic Framework (MOF)	5
2.2 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1).....	6
2.3 Sintesis HKUST-1.....	8
2.3.1 Pengaruh penambahan modulator pada sintesis MOF	10
2.4 Karakterisasi.....	12
2.4.1 Spektroskopi Infra Merah.....	12
2.4.2 Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction).....	15
2.4.3 Termogravimetri (TGA).....	17
2.4.4 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	18
2.4.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	21

BAB III. METODOLOGI	25
3.1 Alat dan Bahan	25
3.1.1 Alat.....	25
3.1.2 Bahan	25
3.2 Prosedur Sintesis HKUST-1.....	25
3.3 Karakterisasi hasil sintesis.....	26
3.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	26
3.3.2 Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)	26
3.3.3 Analisis Termogravimetri (TGA).....	27
3.3.2 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM) dan EDX.....	27
3.3.3 Adsorpsi-Desorpsi N ₂	27
 BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	27
4.1 Sintesis HKUST-1	27
4.2 Karakterisasi HKUST-1	35
4.2.1 Hasil karakterisasi Difraksi Sinar-X.....	35
4.2.2 Hasil Analisis FTIR.....	38
4.2.3 Hasil Pengamatan SEM dan Analisis EDX.....	39
4.2.4 Hasil Analisis Termogravimetri (TGA).....	44
4.2.5 Adsorpsi-Desorpsi Isoterm Nitrogen.....	46
 BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	51
5.1 Kesimpulan	51
5.2 Saran	51
 DAFTAR PUSTAKA	53
LAMPIRAN	59
BIODATA PENULIS	81

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Variasi modulator asam asetat dalam equivalen (eq).....	26
Tabel 4.1	Massa kristal HKUST-1 sebelum pencucian...	33
Tabel 4.2	Derajat kristanilitas sampel HKUST-1	37
Tabel 4.3	Bilangan gelombang khas pada HKUST-1 referensi dan hasil sintesis.....	38
Tabel 4.4	Hasil analisis EDX kristal HKUST-1.....	44
Tabel 4.5	Karakterisasi pori material HKUST-1 metode BET.....	48

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur MOF $\text{Cu}_3(\text{Btc})_2$ (a) dan $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8-(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (b).....	5
Gambar 2.2	Struktur primer HKUST-1.....	7
Gambar 2.3	Struktur HKUST-1.....	8
Gambar 2.4	Autoklaf untuk metode solvotermal.....	9
Gambar 2.5	Perbedaan sintesis MOF antara metode konvensional dan metode penambahan modulator.....	11
Gambar 2.6	Sintesis HKUST-1 dengan penambahan modulator sodium asetat.....	12
Gambar 2.7	Tabel Korelasi spektroskopi infra merah....	13
Gambar 2.8	Spektra FTIR HKUST-1.....	14
Gambar 2.9	Konfigurasi Difraksi Sinar-X.....	15
Gambar 2.10	Pola XRD HKUST-1.....	16
Gambar 2.11	Grafik hasil analisis TGA senyawa HKUST-1.....	18
Gambar 2.12	Gambar 2.12 Morfologi HKUST-1 tanpa penambahan modulator.....	19
Gambar 2.13	Morfologi HKUST-1 dengan penambahan modulator sodium asetat (a) 0.5 eq (b) 1 eq (c) 2 eq (d) 3 eq.....	20
Gambar 2.14	Klasifikasi grafik isothermal adsorpsi nitrogen.....	22

Gambar 2.15	Grafik adsorpsi nitrogen HKUST-1.....	23
Gambar 4.1	Serbuk H_3BTC dan padatan Cu-Nitrat (a) dan larutan H_3BTC serta larutan Cu-Nitrat (b).....	30
Gambar 4.2	Sampel sebelum perlakuan solvotermal (a) dan setelah perlakuan solvotermal (b).....	31
Gambar 4.3	Perendaman kristal HKUST-1 dengan metanol dalam penangas minyak.....	32
Gambar 4.4	Perubahan massa terhadap penambahan modulator asam asetat.....	34
Gambar 4.5	Serbuk HKUST-1 sampel (a), (b), (c), (d), (e), dan (f).....	35
Gambar 4.6	Hasil difraktogram padatan HKUST-1 sampel (a), (b), (c), (d), (e), dan (f).....	36
Gambar 4.7	Spektra HKUST-1 sampel (a), (d), dan (f)....	38
Gambar 4.8	Morfologi kristal HKUST-1 sampel (a).....	40
Gambar 4.9	Morfologi kristal HKUST-1 sampel (d).....	41
Gambar 4.10	Morfologi Kristal HKUST-1 sampel (f).....	43
Gambar 4.11	Grafik termogram HKUST-1 sampel (a) dan (d).....	45
Gambar 4.12	Kurva Isotermal Adsorpsi-desorpsi Nitrogen pada sampel (a) dan (d).....	47
Gambar 4.13	Distribusi ukuran pori dengan pemodelan HK pada sampel (a) dan (d).....	50

“Halaman ini sengaja Dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Metal organic Framework (MOF) merupakan material kristal berpori yang tersusun atas oksida logam dan senyawa organik yang terikat satu sama lain sehingga membentuk jaringan molekul satu, dua, atau tiga dimensi (Batten dkk, 2013). Karena tingkat kristanilitasnya yang tinggi serta besarnya luas permukaan ($< 2\text{nm}$), MOF sering digunakan sebagai katalis dan material penyimpan gas. Salah satu MOF yang mampu menyimpan material gas secara efektif, khususnya H_2 , adalah HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology – 1).

HKUST-1 merupakan senyawa polimer berbasis tembaga dengan bentuk kristal kubus berpusat muka dan tersusun atas Cu dimer dan unit tetrakarboksilat yang terikat secara kovalen, berbentuk padatan Kristal, berwarna biru, serta memiliki stabilitas termal hingga mencapai $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Senyawa ini pertama kali disintesis oleh Chui dan kawan-kawan pada tahun 1999. Sejak pertama kali dilaporkan, HKUST-1 telah banyak disintesis secara hidrotermal maupun solvothermal dengan berbagai macam variasi metode agar diperoleh produk dengan tingkat kemurnian yang tinggi. Pada tahun 2009, Chowdhury dan kawan-kawan mensintesis HKUST-1 dengan metode hidrotermal pada suhu $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pada tahun yang sama, Seo dan kawan-kawan melakukan sintesis HKUST-1 menggunakan metode *microwave* pada variasi suhu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ hingga $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan interval suhu $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Namun, luas permukaan dan volume pori dari HKUST-1 yang disintesis relatif lebih kecil daripada hasil penelitian-penelitian

sebelumnya. Chui dan kawan-kawan melaporkan luas permukaan BET dari HKUST-1 sebesar $692.2 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan volume pori sebesar $0.333 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Chui dkk., 1999) sedangkan Chowdhury melaporkan dengan luas permukaan BET sebesar $857 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan volume pori sebesar $0.425 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Chowdhury dkk, 2009).

Luas permukaan dan volume pori dari suatu MOF dapat diperbesar dengan menambahkan modulator. Pada tahun 2012, Li-yan dan kawan-kawan mensintesis IRMOF-3 dengan penambahan modulator berupa CTAB (*hexadecyltrimethylammonium bromide*) sedangkan Wang dan kawan-kawan pada tahun 2013 mensintesis HKUST-1 dengan modulator sodium asetat dengan besar equivalen 0-6 dan diperoleh luas permukaan BET sebesar $787.0 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan volume pori sebesar $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Wang dkk, 2013).

Berdasarkan hasil penelitian yang pernah dilaporkan, penelitian ini mengambil jalur sintesis yang dilakukan oleh Chowdhury dengan metode solvothermal menggunakan pelarut etanol:N,N dimetilformamida (DMF) dan suhu 100°C serta menambahkan modulator berupa asam asetat dengan besar equivalen yang berbeda. Penelitian ini diharapkan mampu menghasilkan produk HKUST-1 dengan tingkat kemurnian serta luas permukaan dan volume pori yang tinggi karena penambahan modulator dengan jumlah tertentu mampu menghasilkan produk dengan besar rendemen yang berbeda.

1.2 Permasalahan

Permasalahan pada penelitian ini adalah bagaimana pengaruh penambahan modulator asam asetat dengan equivalen 0-100 terhadap kristanilitas, morfologi, stabilitas termal, luas permukaan, dan ukuran pori.

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, sintesis HKUST-1 dilakukan dengan metode solvothermal pada suhu 100 °C dengan variasi modulator asam asetat. Hasil sintesis akan dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, dan adsorpsi-desorpsi Nitrogen

1.4 Tujuan

Tujuan pada penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan modulator pada sintesis HKUST-1 terhadap kristanilitas, morfologi, stabilitas termal, luas permukaan, dan ukuran pori HKUST-1 yang didapatkan.

1.5 Manfaat penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah mengenai sintesis HKUST-1 dengan metode solvothermal pada suhu 100 °C dengan penambahan modulator asam asetat.

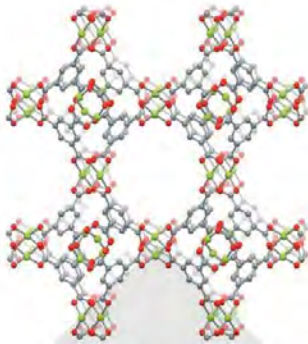
“Halaman ini sengaja Dikosongkan”

BAB 2

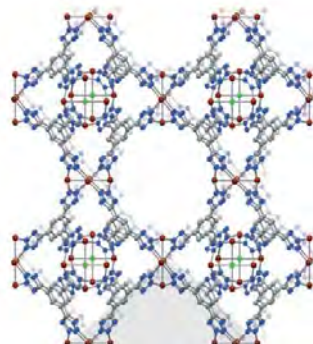
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metal Organic Framework (MOF)

Metal organic Framework (MOF) merupakan material kristal berpori yang tersusun atas oksida logam dan senyawa organik yang terikat satu sama lain sehingga membentuk jaringan molekul satu, dua, atau tiga dimensi. Secara umum, MOF merupakan jaringan koordinasi dengan ligan organik yang membentuk suatu rongga. MOF terdiri atas dua komponen, yaitu ion logam dan molekul organik yang disebut sebagai *linker*. *Linker* yang digunakan dapat berupa ligan mono-, di-, tri-, atau tetravalent (Batten dkk., 2013).



(a)



(b)

Gambar 2.1 Struktur MOF $\text{Cu}_3(\text{Btc})_2$ (a) dan $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8-(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2$ (b)

(Dincă dan Long, 2008)

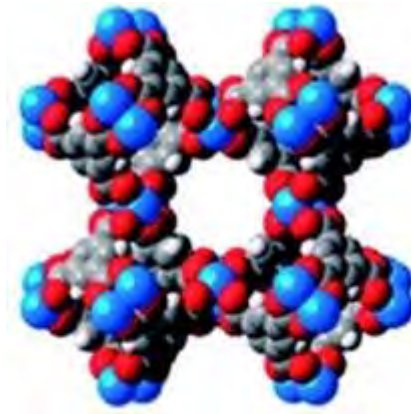
Sintesis MOF berkembang bersamaan dengan perkembangan sintesis mengenai zeolit. Pada umumnya, MOF dan zeolit diproduksi menggunakan teknik hidrotermal atau solvotermal, dimana ketika reaksi berlangsung, kristal akan terbentuk dalam larutan panas. Berbeda dengan zeolit, MOF terbentuk dengan cara membentuk jembatan ligan organik yang tetap utuh ketika sintesis berlangsung (Cheetham dkk, 1999). Sintesis MOF diawali dengan penambahan *template* dan ligan organik pada precursor MOF. *Template* adalah ion yang berfungsi untuk mempengaruhi struktur dari MOF yang akan terbentuk. Salah satu agen *template* dalam sintesis MOF yang berfungsi untuk penyimpanan gas adalah penggunaan sisi aktif logam dari pelarut yang digunakan dalam sintesis MOF, seperti N,N-dimetilformamida, N,N-diethylformamida, dan air (Dincă dan Long, 2008).

Keunggulan MOF jika dibandingkan dengan material padatan lainnya (Zeolit, karbon aktif, dan oksida) adalah stabilitas termal yang tinggi, porositas tinggi, berstruktur nano dengan ukuran pori sekitar 2 nm. Hal ini dapat terjadi karena ketika ion logam bereaksi dengan ligan organik, ion logam mengalami suatu penataan dan berikatan dengan poliatomik organik sehingga terbentuk jembatan ligan. Proses ini terjadi berulang-ulang sehingga diperoleh nanomaterial berpori dengan stabilitas termal dan stabilitas mekanik yang tinggi. Berdasarkan tingkat porositas, stabilitas, dan ukuran partikelnya, MOF sering digunakan sebagai material penyimpanan gas, agen penukar ion, dan katalis (Czaja dkk., 2009).

2.2 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1)

Cuprum 1,3,5-benzenetrikarboksilat, atau sering disebut sebagai $\text{Cu}_3(\text{Btc})_2$, atau sering disebut sebagai HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology – 1),

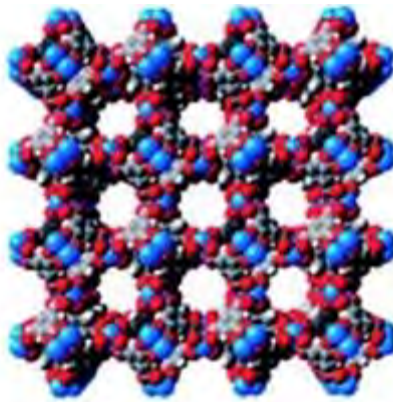
merupakan senyawa polimer MOF berbasis tembaga tersusun atas Cu dimer dan unit tetrakarboksilat yang terikat secara kovalen, berbentuk padatan Kristal, berwarna biru, serta memiliki stabilitas termal hingga mencapai 240 °C. senyawa ini membentuk Kristal kubus berpusat muka dan memiliki pori-pori berbentuk persegi dengan jarak antar ligan sebesar 9 Å.



Gambar 2.2 Struktur primer HKUST-1

(Petit dkk., 2012)

Dalam komposisi jaringan HKUST-1, ion Cu^{2+} membentuk dimer, dimana tiap ion Cu^{2+} terkoordinasi dengan empat oksigen dari *linker* BTC dan molekul air. Berdasarkan struktur tersebut, HKUST-1 berpotensi sebagai material penyimpanan hidrogen yang efektif dikarenakan struktur jaringan yang simetris dan rapat (Lin dkk., 2012).



Gambar 2.3 Struktur HKUST-1

(Petit dkk., 2012)

Kontrol dimensi dalam pembentukan MOF merupakan hal penting yang harus diperhatikan. Meskipun telah digunakan ligan polifungsi dalam pembentukan MOF, penggunaan air atau pun pelarut lain dalam sintesis MOF juga dapat mempengaruhi struktur MOF yang terbentuk karena pelarut dapat pula berfungsi sebagai ligan tambahan. Dalam kasus sintesis HKUST-1, pada tahun 1987, Pickardt dan kawan-kawan melakukan sintesis antara $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dengan 1,3,5-benzene-trikarboksilat dalam pelarut metanol. Hasil yang diperoleh berupa $[\text{Cu}(\text{Btc-H})-(\text{H}_2\text{O})_3]$ yang merupakan senyawa yang menyerupai HKUST-1 (Pech dan Pickardt, 1988).

2.3 Sintesis HKUST-1

Secara umum, HKUST-1 disintesis menggunakan metode hidrotermal atau solvotermal. Hidrotermal atau solvotermal merupakan metode sintesis pembentukan suatu kristal dengan memanfaatkan tingkat kelarutan suatu sampel dalam pelarut tertentu. Proses ini melibatkan penggunaan

pelarut tertentu dalam tekanan tinggi (rata-rata berkisar antara 1 atm hingga 10.000 atm) dan temperatur tinggi (rata-rata berkisar antara 100 °C hingga 1000 °C) sehingga diperlukan suatu autoklaf yang berfungsi sebagai media penyimpanan sampel agar kondisi yang diinginkan dapat tercapai. Secara umum, rute sintesis solvothermal diawali dengan memasukkan sampel yang telah diberi pelarut tertentu dalam autoklaf dan dimasukkan dalam *furnace* yang memiliki temperatur dan tekanan tertentu. Keadaan ini memicu pertumbuhan kristal sehingga dalam kurun waktu tertentu, kristal yang diinginkan akan terbentuk.



Gambar 2.4 Autoklaf untuk metode solvothermal

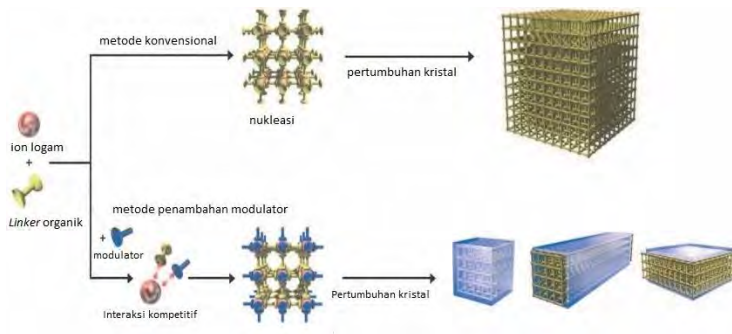
(Trunschke, 2012)

Penggunaan pelarut juga berperan dalam menentukan produk yang akan dihasilkan, yaitu mampu mengontrol konsentrasi dari spesi kimia dalam larutan yang dapat mempengaruhi laju reaksi dari suatu sistem dan mampu memodifikasi ikatan koordinasi serta struktur dari suatu spesi kimia yang terbentuk (Demazeau, 2010).

2.3.1 Pengaruh penambahan modulator pada sintesis MOF

Keberhasilan dalam sintesis MOF dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu lama waktu reaksi, suhu, pelarut yang digunakan, dan jalur sintesis (Chowdhury dkk., 2009). Selain faktor-faktor yang telah disebutkan, penambahan modulator juga berperan dalam keberhasilan sintesis MOF. Modulator adalah suatu reagen yang memiliki gugus yang sama dengan *linker* yang akan berikatan dengan logam. Kehadiran gugus yang sama dalam reaksi MOF menyebabkan terjadinya kompetisi antara *linker* multifungsional yang berfungsi untuk membentuk jaringan koordinasi pada MOF dengan modulator monofungsional sehingga menyebabkan pertumbuhan kristal untuk mencapai ukuran partikel yang besar akan sulit diperoleh (Li-yan dkk., 2012).

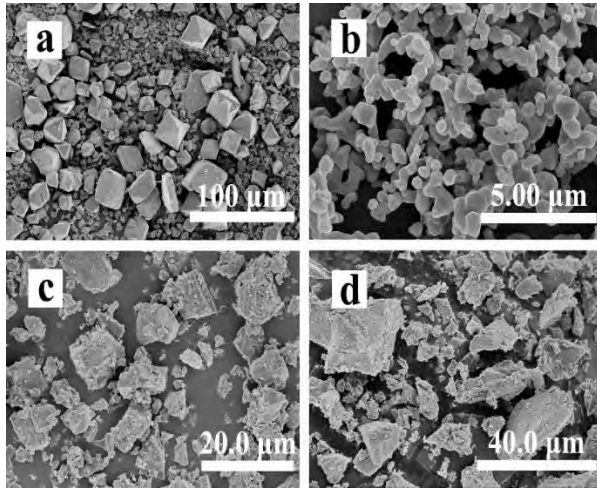
Salah satu sintesis MOF, misal IRMOF-3, penambahan modulator, yaitu CTAB (*hexadecyltrimethylammonium bromide*) akan mengurangi waktu nukleasi dan ukuran partikel dari produk yang diperoleh. Jika dibandingkan pada sintesis IRMOF-3 tanpa menggunakan modulator, diperoleh ukuran partikel sebesar 80-180 nm, sedangkan pada sintesis IRMOF-3 dengan menggunakan modulator, diperoleh ukuran partikel 50 nm (Ranft dkk., 2013).



Gambar 2.5 Perbedaan sintesis MOF antara metode konvensional dan metode penambahan modulator

(Tsuruoka dkk., 2009)

Selain pada IRMOF-3, penambahan modulator juga berpengaruh dalam perubahan ukuran partikel dan luas permukaan HKUST-1. Sintesis HKUST-1 telah dilaporkan oleh Wang et.al. dengan cara menambahkan modulator berupa asam asetat dan asam format. pada penambahan sodium asetat dengan nilai ekuivalen 0-6, terjadi penurunan ukuran partikel dari 20 μm menjadi 600 nm. Sedangkan pada penambahan modulator asam format dengan nilai ekuivalen 0-6, terjadi penurunan partikel dari 20 μm menjadi 600 nm (Wang dkk., 2013). Umemura dan kawan-kawan juga melakukan sintesis HKUST-1 dengan penambahan modulator berupa asam laurat dengan nilai ekuivalen 0-125. Pada penambahan asam laurat dengan ekuivalen 0-50, terjadi perubahan ukuran kristal menjadi lebih kecil tanpa disertai dengan perubahan morfologi oktahedral dari kristal HKUST-1. Namun, dengan penambahan modulator sebesar 50-125, terjadi perubahan morfologi kristal HKUST-1 menjadi oktahedron dan kubus (Umemura dkk., 2011).



Gambar 2.6 Sintesis HKUST-1 dengan penambahan modulator sodium asetat

(Wang dkk, 2013)

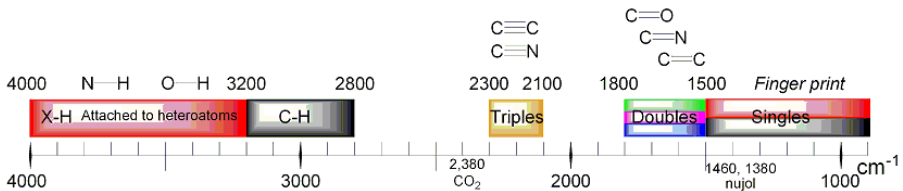
2.4 Karakterisasi

2.4.1 Spektroskopi Infra Merah

Spektroskopi infra merah adalah salah satu jenis spektroskopi yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu senyawa. Spektroskopi ini bekerja dengan cara memanfaatkan gerak vibrasi dari suatu molekul. Apabila suatu cahaya ditembakkan ke dalam suatu sampel, maka sampel tersebut akan menyerap sejumlah energi tertentu sehingga mengalami perubahan gerak dalam tingkat molekul. Peristiwa absorpsi terjadi apabila frekuensi dari infra merah sama dengan frekuensi vibrasi dari suatu ikatan molekul. Analisis dari cahaya yang ditembakkan dapat menunjukkan seberapa besar energi yang diserap pada suatu frekuensi tertentu. Hal ini dapat dilakukan dengan cara memindai

panjang gelombang dengan menggunakan monokromator (Schrader dan Bougeard, 1995)

Perbedaan gugus fungsi pada suatu senyawa menyebabkan munculnya spektrum pada bilangan gelombang yang berbeda. Berikut ini adalah tabel korelasi antara gugus fungsi dalam suatu senyawa dengan munculnya spektrum pada bilangan gelombang tertentu dapat dilihat pada Gambar 2.7:

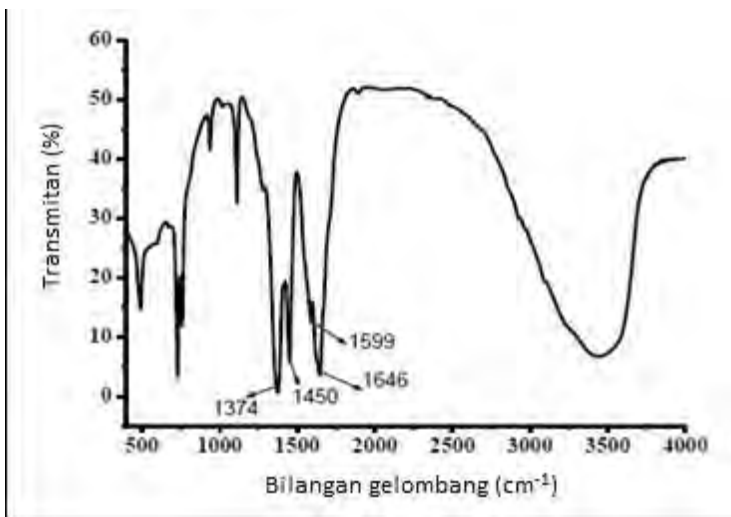


Gambar 2.7 Tabel Korelasi spektroskopi infra merah

(Schrader, 1995)

Pada umumnya, data yang diperoleh dari hasil uji infra merah akan diolah menggunakan *Fourier transform* atau transformasi Fourier. Transformasi Fourier adalah suatu proses matematika yang berfungsi untuk mengubah data mentah menjadi suatu bentuk spektrum. Proses pengolahan data menggunakan Transformasi Fourier diawali dengan penembakan cahaya infra merah menuju Interferometer Michelson, yaitu suatu kaca dengan konfigurasi tertentu yang dapat digerakkan dengan motor. Kemudian, cahaya tersebut diarahkan ke sampel dan ditangkap oleh suatu alat yang disebut dengan interferogram. Data yang diperoleh dari interferogram kemudian diolah menggunakan suatu algoritma yang disebut dengan Transformasi Fourier sehingga diperoleh data berupa spectrum. Perbedaan bentuk spektrum serta posisi spektrum yang berbeda-beda inilah yang kemudian dijadikan acuan

dalam menentukan jenis gugus fungsi yang ada pada suatu senyawa (Griffiths dan Haseth, 2007).



Gambar 2.8 Spektra FTIR HKUST-1

Gambar 2.8 menunjukkan spektra FTIR dari HKUST-1. Berdasarkan gambar tersebut, dapat diidentifikasi pada bilangan gelombang 1374 dan 1450 cm^{-1} , terdapat puncak tajam yang menunjukkan adanya ikatan C=C aromatik. Pada bilangan gelombang 1599 dan 1646 cm^{-1} , terdapat pula puncak tajam yang menunjukkan adanya ikatan C=O karbonil, sedangkan pada bilangan gelombang 3000 – 3500 cm^{-1} , terdapat gugus OH yang berasal dari ligan H_2O . (Kumar dkk., 2013)

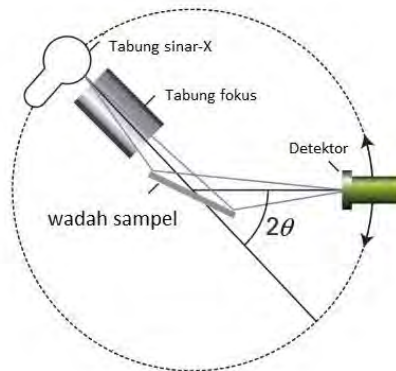
2.4.2 Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction)

Difraksi sinar-X, atau *X-Ray diffraction*, atau disingkat XRD, merupakan suatu teknik yang digunakan untuk mengidentifikasi struktur molekul suatu kristal, dimana atom-

atom yang terdapat dalam kristal tersebut akan ditembak sinar X agar terdifraksi dengan arah-arrah tertentu. Fenomena yang terjadi di dalam difraksi sinar X dapat dijelaskan dalam Persamaan Bragg berikut:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dimana n adalah *integer* atau bilangan bulat se fasa, λ adalah panjang gelombang tembakan sinar X, d adalah jarak antara bidang kisi, dan θ merupakan sudut tembakan terhadap bidang datar.

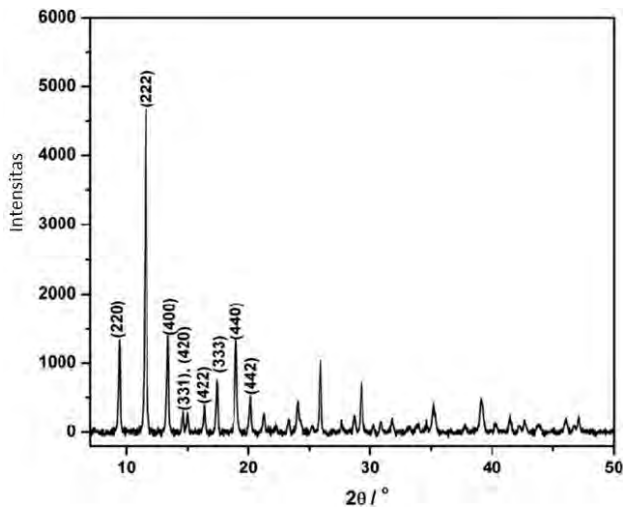


Gambar 2.9 Konfigurasi Difraksi Sinar-X

(Atkins, 2010)

Jika struktur atom atau molekul tertata secara teratur membentuk kisi, maka radiasi elektromagnetik pada kondisi tertentu akan mengalami penguatan. Pengetahuan mengenai kondisi eksperimen ini dapat memberikan informasi mengenai penataan atom dalam suatu struktur molekul (Dunitz, 1995). Difraksi sinar X dapat memberikan informasi mengenai struktur polimer, termasuk keadaan amorf dan kristalin

polimer. Polimer dapat mengandung daerah kristalin yang secara acak bercampur dengan daerah amorf. Difraktogram sinar X polimer kristalin menghasilkan puncak-puncak tajam, sedangkan polimer amorf cenderung menghasilkan puncak melebar (Bragg, 1913).



Gambar 2.10 Pola XRD HKUST-1

(Kumar dkk., 2013)

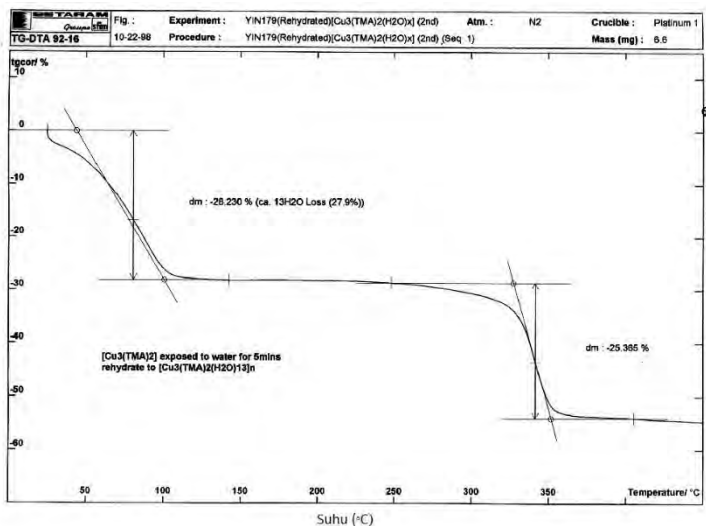
Difraksi Sinar X bekerja dengan cara menembakkan sinar X ke sampel uji. Ketika sinar X ditembakkan, susunan kristal yang terdapat dalam sampel menyebabkan Sinar-X terdifraksi dengan pola tertentu sesuai dengan bentuk kristal dalam sampel. Gambar 2.8 menunjukkan difraktogram XRD dari HKUST-1. Berdasarkan gambar tersebut, puncak khas dari HKUST-1 ditandai dengan tingginya intensitas kristanilitas pada kisaran 2θ sebesar 11.4° (Schlichte dkk., 2004).

2.4.3 Termogravimetri (TGA)

Termogravimetri, atau disingkat TGA, adalah metode analisis termal yang dilakukan dengan cara merubah sifat fisik maupun sifat kimia dari suatu material dan diukur berdasarkan perubahan suhu pemanasan dalam waktu tertentu. TGA digunakan untuk menentukan karakteristik dari suatu material dengan cara mengidentifikasi massa yang hilang karena proses dekomposisi maupun oksidasi. Selain itu, analisis TGA dapat digunakan untuk menentukan kinetika dari suatu sampel, penentuan komponen organik dalam suatu senyawa, serta penentuan komponen anorganik dalam suatu senyawa (Coats and Redfern, 1963).

Prinsip kerja dari TGA adalah dengan memasukkan sampel dalam suatu timbangan yang disebut sebagai *sample pan*. *Pan* tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *furnace* dan dipanaskan dengan kecepatan perubahan suhu tertentu. Ketika proses pemanasan terjadi, massa dari sampel diamati hingga mencapai suhu akhir yang telah ditetapkan. Agar suhu di lingkungan sampel tetap stabil, sampel dialiri oleh suatu gas untuk mengontrol lingkungan dari sampel. Gas yang digunakan dapat berupa gas inert yang kemudian keluar melalui saluran pembuangan yang disebut sebagai *exhaust* (Brown, 2004).

Gambar 2.11 menunjukkan hasil termogram dari HKUST-1. Gambar tersebut menunjukkan tiga tahapan penurunan massa. Tahap pertama merupakan penghilangan molekul pelarut dan air pada suhu 25-120°. Tahap kedua merupakan rusaknya ligan karboksilat dari HKUST-1 pada suhu 250-400°. Tahap ketiga adalah rusaknya kerangka HKUST-1 karena terdegradasi oleh suhu tinggi sehingga diperoleh senyawa CuO (Chui dkk., 1999)



Gambar 2.11 Grafik hasil analisis TGA senyawa HKUST-1

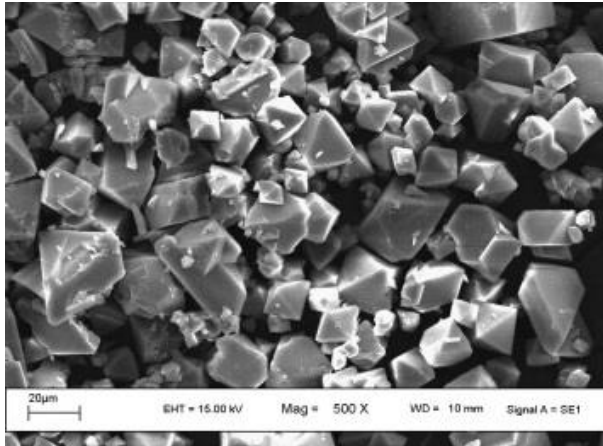
(Chui dkk., 1999)

2.4.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan salah satu jenis mikroskop yang digunakan untuk menentukan morfologi dari suatu sampel. SEM bekerja dengan cara menembakkan electron dalam sampel sehingga muncul beberapa sinyal yang kemudian terdeteksi sehingga dari sinyal tersebut diperoleh topografi dan komposisi dari permukaan sampel (McMullan, 1995).

Tipe-tipe sinyal yang diproduksi oleh SEM dapat berupa *secondary electron* (SE), *back-scattered electron* (BSE), dan sinar X. SEM bekerja dengan cara menembakkan electron yang berasal dari katoda filament kearah sampel. Ketika elektron berinteraksi dengan sampel, elektron kehilangan sejumlah energi sehingga terjadi pemantulan elektron dan

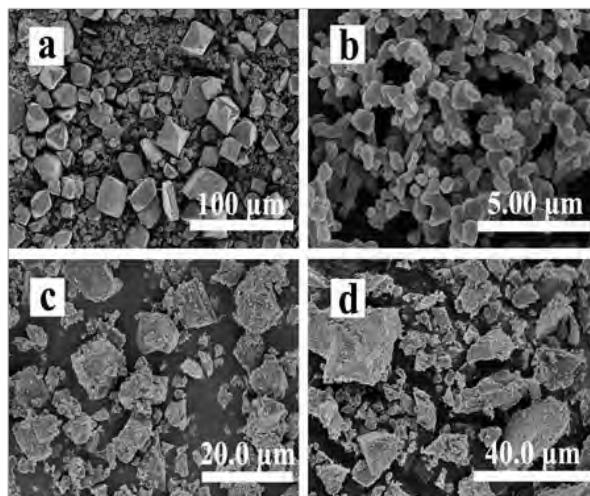
emisi elektron. Hasil dari pemantulan dan emisi tersebut kemudian dideteksi dengan detektor tertentu dan diperoleh gambar berupa morfologi dari suatu kristal (Smith dan Oatley, 1955).



Gambar 2.12 Morfologi HKUST-1 tanpa penambahan modulator

(Chowdhury dkk., 2009).

Morfologi kristal HKUST-1 dengan penambahan modulator sodium asetat dapat terlihat pada gambar 2.11. Pada gambar 2.11-a, kristal HKUST-1 berbentuk kotak dengan dan beberapa kristal berbentuk oktahedral sempurna (Chowdhury dkk., 2009). Pada gambar 2.11-a, penambahan modulator sodium asetat sebesar 0.5 equivalen menyebabkan beberapa ukuran kristal menurun menjadi 20 μm . Pada gambar 2.11-b, dengan penambahan modulator sodium asetat sebesar 1 equivalen, ukuran kristal HKUST-1 berkurang dari 20 μm menjadi 600 nm (Wang et al., 2013).



Gambar 2.13 Morfologi HKUST-1 dengan penambahan modulator sodium asetat (a) 0.5 eq (b) 1 eq (c) 2 eq (d) 3 eq.

(Wang dkk, 2013)

Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) adalah salah satu detektor yang digunakan dalam SEM yang berfungsi untuk mengetahui komposisi dari sampel yang diuji. EDX bekerja dengan memanfaatkan tembakan sinar-X dengan sampel yang diuji. Hasil dari karakterisasi EDX berupa spektrum yang memberikan informasi mengenai komposisi dari sampel.

Untuk memperoleh hasil karakterisasi dari EDX, partikel bermuatan berenergi tinggi seperti elektron, proton, atau sinar-X ditembakkan pada sampel yang sedang diuji. Sinar yang ditembakkan tersebut akan menyebabkan elektron dalam kulit dalam atom akan terlepas sehingga terbentuk lubang elektron. Elektron yang berasal memiliki energi yang lebih

tinggi dan berasal dari kulit luar atom akan mengisi kekosongan elektron tersebut. Perpindahan elektron dari kulit luar menuju kulit dalam menyebabkan munculnya pelepasan energi dalam bentuk sinar-X. sinar-X yang diemisikan dari fenomena tersebut kemudian diukur dengan EDX (Goldstein, 2003).

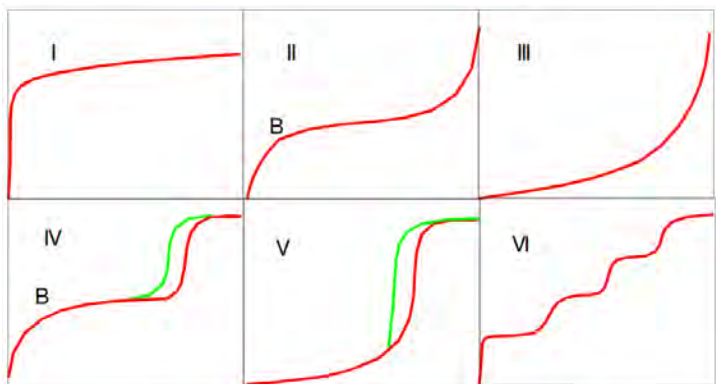
Komposisi dari HKUST-1 berdasarkan penelitian Kumar dan kawan kawan diperoleh sebagai berikut : karbon (C) sebesar 25.57 %, oksigen (O) sebesar 34.53 %, dan tembaga (Cu) sebesar 39.90 % (Kumar dkk., 2013).

2.4.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi gas merupakan faktor penting yang digunakan dalam karakterisasi berbagai macam material berpori. Dari berbagai macam jenis gas yang digunakan dalam adsorpsi, Nitrogen adalah gas yang secara umum digunakan sebagai bahan uji karakterisasi (Sing, 2001). Dalam adsorpsi-desorpsi, terdapat entitas yang disebut dengan adsorbat dan adsorben. Adsorbat adalah bagian yang teradsorp, sedangkan adsorben adalah bagian yang mengadsorp. Sebagai contoh, gas nitrogen disebut sebagai adsorbat dan material yang menyerap gas nitrogen tersebut disebut dengan adsorben (Rini dan Lingga, 2010).

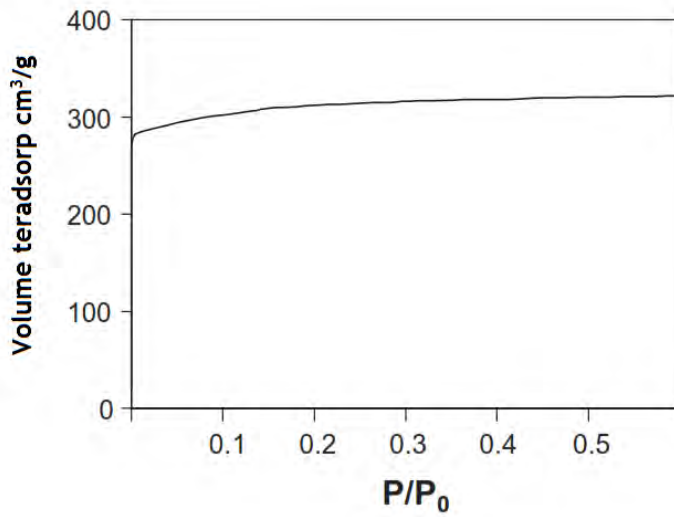
Hasil dari karakterisasi adsorpsi-desorpsi Nitrogen berupa ukuran pori dan luas permukaan dari material yang diuji. Gambar 2.12. Pada gambar tersebut, Tipe I merupakan adsorpsi terjadi pada adsorben mikropori. Tipe II menunjukkan adsorpsi pada material non pori. Tipe III merupakan adsorpsi untuk material uap seperti air pada padatan hidrofobik. Tipe IV dan Tipe V merupakan grafik khas untuk material mesopori, namun pada Tipe V, adanya loop histerisis disebabkan oleh kondensasi

kapiler pada mesopori. Tipe VI adalah adsorpsi untuk material karbon.



Gambar 2.14 Klasifikasi grafik isothermal N₂

Gambar 2.14 menunjukkan hasil Adsorpsi dari HKUST-1 yang telah disintesis oleh Schlichte dan kawan-kawan. Berdasarkan hasil tersebut, struktur HKUST-1 mengikuti pola grafik isothermal tipe I yang menghasilkan volume mikropori sebesar $0.41 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ dan ukuran pori Horvath-Kawazoe (HK) sebesar 10.7 \AA (Schlichte dkk., 2004)



Gambar 2.15 Grafik isothermal N_2 HKUST-1

(Schlichte dkk., 2004)

“Halaman ini sengaja Dikosongkan”

BAB 3

METODOLOGI PERCOBAAN

3.1 Alat dan bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan pada percobaan ini adalah gelas beker, *magnetic stirrer*, autoklaf *stainless* berlapis teflon, *furnace*, spatula, pipet ukur, erlenmeyer, corong kaca, dan kertas saring *whatmann*. Karakterisasi menggunakan difraktometer Philip X'Pert PN-1830 X-ray, *Fourier Transform Infra Red* SHIMADZU, Scanning Electron Microscopy Zeiss EVO MA 10, *Thermogravimetry Analyzer* (TGA-METTLER TOLEDO), dan Quantachrome® ASIQwin™ Gas Sorption Instruments.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada percobaan ini adalah Tembaga (II) Nitrat trihidrat [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] (99% Merck), *Trimesic Acid* [1,3,5-benzena trikarboksilat, (H_3BTC)] (98% Merck), aquades, metanol (99,9% Merck), etanol (99,9% Merck), dan N, N-dimetilformamida [DMF] (99,5% Merck) .

3.2 Prosedur Sintesis HKUST-1

Metode ini telah dilaporkan oleh Chowdhury dengan modifikasi pada penambahan asam asetat dengan variasi. Mula-mula, dilarutkan 1.0 g H_3BTC dalam 30 ml campuran etanol:DMF 1:1. Dalam wadah lain, dilarutkan 2.077 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dalam 15 ml aquades. Kedua larutan tersebut lalu dicampur dan ditambahkan asam asetat dengan ekuivalen 0-100 sesuai dengan Tabel 3.1. Campuran yang telah ditambahkan asam asetat tersebut kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 15 menit. campuran lalu

dipindahkan dalam autoklaf *stainless* berlapis teflon dan dipanaskan selama 10 jam pada suhu 100 °C. setelah proses pemanasan, didinginkan autoklaf pada suhu kamar dan campuran dipindahkan dalam wadah lain serta didiamkan selama 2 hari. Kristal yang terbentuk pada proses pemanasan tersebut kemudian disaring dan dimasukkan dalam botol vial. Kristal lalu dicuci dengan cara menambahkan 30 ml metanol dalam botol vial serta dilakukan pemanasan pada suhu 40-55 °C dalam penangas minyak selama 3 hari.

Tabel 3.1 Variasi modulator asam asetat dalam equivalen (eq)

Sampel	A	B	C	D	E	F
eq	0	2.5	5	7.5	10	100

3.3 Karakterisasi hasil sintesis

3.3.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Struktur dari kristal HKUST-1 dapat ditentukan melalui analisis XRD. Pengukuran XRD dilakukan Philip X'Pert PN-1830 X-ray dengan monochromated-grafit menggunakan radiasi $\text{CuK}\alpha$ pada panjang gelombang $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ dengan sudut pendek 2θ dari 5° hingga 50° . Hasil karakterisasi berupa data (kurva) antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ . Data tersebut kemudian dicocokkan dengan data Cu-BTC referensi.

3.3.2 Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi FTIR dilakukan dengan membuat pellet ketebalan 2 mm dengan tekanan berat 5 ton menggunakan FTIR Shimadzu dengan bilangan gelombang $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Serbuk sampel Cu-BTC disiapkan melalui penggerusan dengan KBr pada perbandingan 1:99 (sampel:KBr). Penggerusan

dilakukan dengan mortar agat hingga homogen kemudian ditempatkan pada *pellet holder*. Pelet yang terbentuk kemudian dimasukkan pada holder FTIR.

3.3.3 Analisis Termogravimetri (TGA)

Analisis termogravimetri dilakukan dalam aliran gas N₂ (150 ml/menit). analisis dilakukan dari suhu kamar (25 °C) hingga mencapai 800 °C dengan laju pertambahan suhu 5°C/menit

3.3.4 Scanning Electron Microscope (SEM) dan EDX

Analisis SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari senyawa HKUST-1. Sebelum dianalisis, dilakukan preparasi sampel dengan cara meletakkan sampel dalam *holder* dan di *coating* dengan emas agar sampel dapat mudah terdeteksi ketika analisis SEM dilakukan. Analisis SEM dilakukan dengan beberapa perbesaran tertentu agar diperoleh informasi mengenai bentuk dan perubahan struktur dari HKUST-1 yang telah disintesis.

3.3.5 Adsorpsi-Desorpsi N₂

Analisis Adsorpsi-Desorpsi N₂ dilakukan dengan tekanan rendah pada suhu 77 K dan suhu *degassing* sebesar 300 °C.

“Halaman ini sengaja Dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa organologam Cu-BTC, atau sering disebut HKUST-1, telah berhasil disintesis dengan mereaksikan larutan tembaga (II) Nitrat trihidrat [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] dalam pelarut air dan larutan *trimesic acid* [1,3,5-benzena trikarboksilat, (H_3BTC)] dalam pelarut campuran etanol : N, N-dimetilformamida [DMF]. Sintesis dilakukan menggunakan metode solvothermal menggunakan autoklaf berlapis teflon selama 10 jam pada suhu 100°C dengan variasi modulator asam asetat untuk sampel (a)-(e) berturut-turut sebagai berikut: 0 eq ; 2,5 eq ; 5 eq ; 7,5 eq ; 10 eq. selain itu, dilakukan pula sintesis Cu-BTC dengan besar modulator sebesar 100 eq (sampel f) yang berfungsi sebagai pembanding.

Hasil padatan yang diperoleh masing-masing dikarakterisasi menggunakan difraksi Sinar-X (XRD), *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR), adsorpsi-desorpsi Nitrogen, dan *Termogravimetry Analysis* (TGA).

4.1 Sintesis HKUST-1

Sintesis HKUST-1 dilakukan berdasarkan metode Chowdury dan kawan-kawan, 2009. Pada penelitian ini, dilakukan modifikasi pada penambahan modulator asam asetat sesuai dengan metode Wang dan kawan-kawan (2013).

Perlakuan awal pada sintesis ini adalah menambahkan tembaga (II) Nitrat trihidrat yang berupa padatan biru tua dengan aquades dan menambahkan ligan 1,3,5 benzentrikarboksilat (BTC) berupa padatan berwarna putih dengan pelarut campuran etanol : DMF sebesar 1:1 dalam dua

wadah yang berbeda seperti pada gambar 4.1-a . Aquades yang digunakan pada Tembaga (II) Nitrat trihidrat berfungsi sebagai pelarut, sedangkan etanol-DMF berfungsi sebagai pelarut yang akan mendispersi campuran sehingga ligan *trimesic acid* lebih cepat terdispersi dengan logam tembaga. berdasarkan hasil perlakuan diatas, dapat diamati larutan Tembaga (II) Nitrat trihidrat berwarna biru, sedangkan larutan ligan 1,3,5 benzentrikarboksilat (BTC) tidak berwarna. kedua larutan tersebut kemudian dicampur dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 15 menit yang bertujuan untuk memperoleh campuran yang homogen seperti pada gambar 4.2-a.



(a)

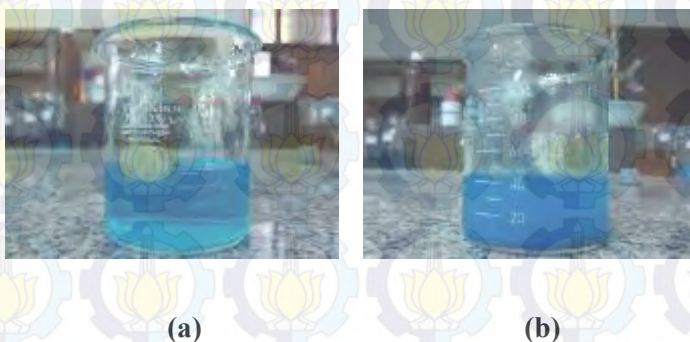


(b)

Gambar 4.1 Serbuk H_3BTC dan padatan Cu-Nitrat (a) dan larutan H_3BTC serta larutan Cu-Nitrat (b)

Setelah proses pengadukan dengan *magnetic stirrer*, campuran ditambahkan modulator asam asetat sesuai dengan tabel 3.1 kemudian dipindahkan dalam autoklaf berlapis teflon dan dipanaskan pada suhu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 10 jam. Prosedur sintesis kemudian dilanjutkan dengan proses pendinginan autoklaf hingga mencapai suhu kamar dilanjutkan dengan

memindahkan campuran hasil sintesis ke dalam gelas beker. Campuran tersebut didiamkan selama 2 hari agar didapat keadaan padatan yang stabil. Berdasarkan gambar 4.2-b, padatan mengendap dibawah dengan filtrat berwarna kebiruan keruh. Perubahan warna dari bening menjadi keruh disebabkan oleh adanya pengotor dari DMF terlarut.

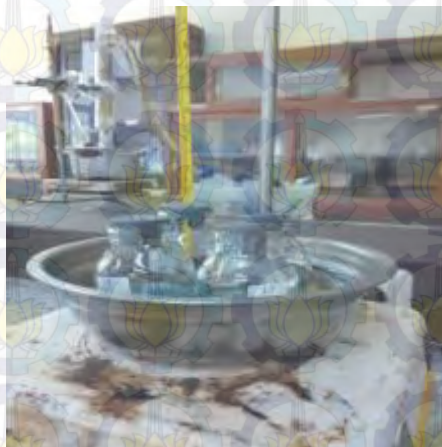


Gambar 4.2 Sampel sebelum perlakuan solvotermal (a) dan setelah perlakuan solvotermal (b)

Filtrat dan endapan kemudian dipisahkan menggunakan kertas *whatmann* dan endapan yang telah dipisahkan tersebut kemudian dicuci dengan metanol 30 ml dengan cara perendaman dan dipanaskan pada suhu $\sim 50^{\circ}\text{C}$ dengan penangas minyak selama 2 hari berturut-turut. Proses perendaman ini bertujuan untuk menghilangkan DMF terlarut yang ada pada padatan HKUST-1.

Berdasarkan penelitian Yan dan kawan-kawan, pencucian dengan metanol dapat membersihkan pengotor-pengotor dalam padatan HKUST-1 tanpa mempengaruhi struktur dari padatan tersebut. Selain itu, metanol termasuk dalam kategori pelarut polar protik yang dapat mendonorkan

proton secara alami sehingga mampu menghilangkan pengotor DMF dan pengotor lainnya (Yan dkk., 2014)



Gambar 4.3 Perendaman kristal HKUST-1 dengan metanol dalam penangas minyak

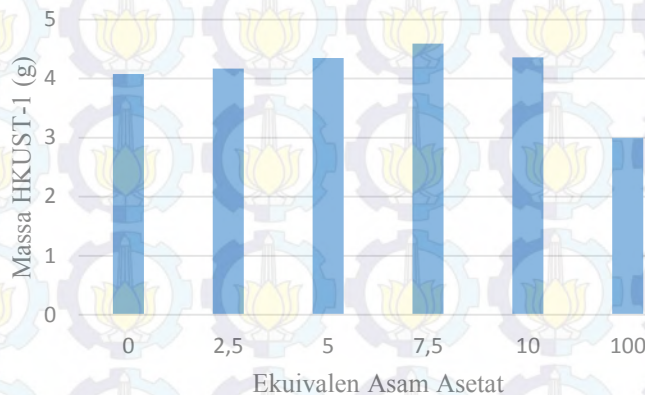
Setelah proses perendaman dan pemanasan dengan metanol dalam penangas minyak, sampel dikeringkan sehingga diperoleh serbuk biru cerah yang telah bersih dari pengotor DMF. Hal ini dapat terlihat dari warna padatan yang lebih cerah ketika setelah dicuci dengan metanol. Selain itu, dengan penambahan modulator dengan berbagai nilai ekuivalen tertentu juga mempengaruhi kehalusan dari padatan HKUST-1. Berdasarkan hasil eksperimen, diperoleh massa HKUST-1 yang ditunjukkan pada tabel 4.1:

Tabel 4.1 Massa kristal HKUST-1 sebelum pencucian

nama	Massa Cu-Nitrat (g)	massa H ₃ BTC (g)	Asam asetat (eq)	Massa Cu-BTC sebelum dicuci (g)
(a)	2,0208	1,0017	0	4,08
(b)	2,0205	1,0012	2,5	4,17
(c)	2,0204	1,0010	5	4,35
(d)	2,0210	1,0017	7,5	4,59
(e)	2,0216	1,0013	10	4,36
(f)	2.0201	1,0014	100	3,00

Berdasarkan Tabel diatas, terlihat *Trend* massa yang cenderung naik dan mencapai puncaknya pada sampel **(d)** dengan besar ekuivalen asam asetat 7.5 kemudian menurun ketika mencapai ekuivalen 10. Penurunan massa ini disebabkan oleh jenuhnya konsentrasi dari modulator sehingga mengakibatkan rusaknya padatan HKUST-1. Sebagai pembanding, dilakukan sintesis HKUST-1 dengan penambahan modulator asam asetat sebesar 100 ekuivalen dan terbukti terjadi penurunan massa ketika dilakukan penambahan modulator dengan jumlah berlebih. Penambahan massa tersebut diakibatkan adanya modulator yang berfungsi untuk memperkecil ukuran kristal karena adanya kompetisi ligan sehingga dengan perbandingan massa logam dan ligan yang lebih kecil pun dapat dihasilkan padatan HKUST-1 (Li-yan dkk., 2012).

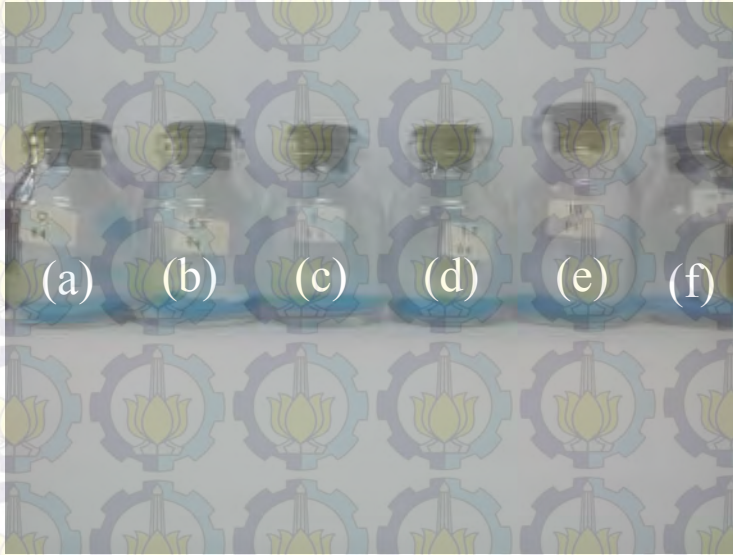
Perubahan massa kristal HKUST-1 sampel (a) hingga (e) secara umum ditunjukkan pada gambar 4.4:



Gambar 4.4 Perubahan massa terhadap penambahan modulator asam asetat

Dari grafik diatas, kenaikan massa HKUST-1 disebabkan oleh banyaknya ligan monofungsional yang berasal dari modulator sehingga molekul yang bereaksi semakin banyak. Ligan monofungsional berupa ion asetat mampu mempengaruhi ukuran kristal HKUST-1 dari ukuran mikro hingga mencapai ukuran nano. Massa HKUST-1 terbanyak diperoleh ketika penambahan modulator asam asetat mencapai ekuivalen 7.5. hal ini mengindikasikan bahwa pada keadaan tersebut terbentuk kristal HKUST-1 yang cukup banyak. Namun, ketika ditambahkan modulator hingga mencapai 10 ekuivalen, terlihat penurunan massa dari kristal HKUST-1 yang diperoleh. Hal ini mengindikasikan bahwa sistem berada dalam keadaan ligan berlebih sehingga terjadi kompetisi antara ligan multifungsional dari H_3BTC dan ligan monofungsional dari asam asetat yang menyebabkan terbentuknya padatan HKUST-

1 semakin sulit. Selain itu, pH sistem yang semakin asam karena efek proton dari asam asetat juga mempengaruhi kuantitas terbentuknya padatan HKUST-1 (Wang dkk., 2013)

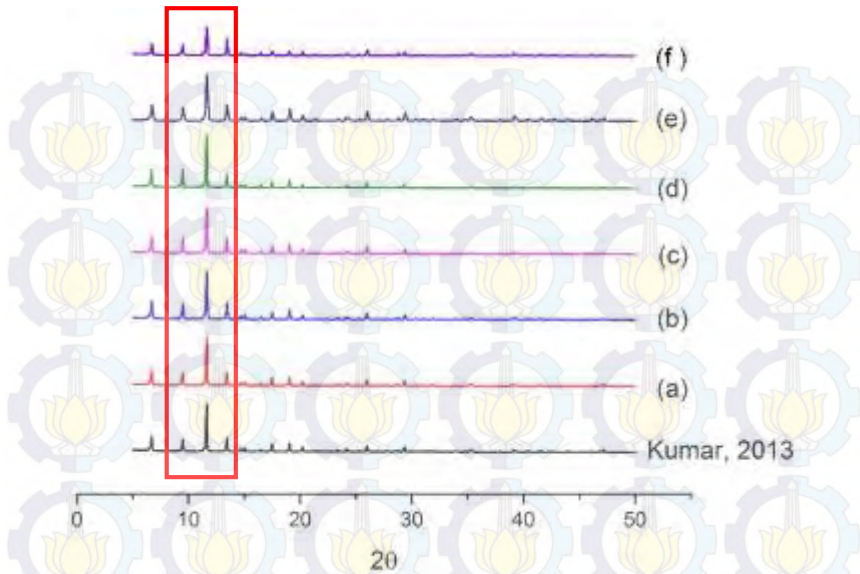


Gambar 4.5 Serbuk HKUST-1 sampel (a), (b), (c), (d), (e), dan (f).

4.2 Karakterisasi HKUST-1

4.2.1 Hasil karakterisasi Difraksi Sinar-X

Hasil karakterisasi Difraksi Sinar-X dari padatan HKUST-1 ditunjukkan pada Gambar 4.6. Berdasarkan hasil difraktogram, dapat disimpulkan bahwa padatan HKUST-1 telah terbentuk karena terlihat kecocokan puncak-puncak difraktogram dengan hasil sintesis Wang dkk (2013) pada penggunaan modulator 0 ekuivalen hingga 3 ekuivalen. Munculnya puncak-puncak dengan intensitas yang relatif tajam menandakan bahwa kristanilitas dan kemurnian dari padatan HKUST-1 yang diperoleh relatif tinggi.



Gambar 4.6 Hasil difraktogram padatan HKUST-1 sampel (a), (b), (c), (d), (e), dan (f).

Berdasarkan referensi, padatan HKUST-1 memberikan puncak-puncak khas yang mengindikasikan bahwa padatan HKUST-1 telah terbentuk. Puncak khas tersebut muncul pada $2\theta = 11,6^\circ$ dengan intensitas tertinggi. Puncak khas berikutnya berada pada $2\theta = 9,5^\circ$; dan $2\theta = 13,4^\circ$. Hasil karakterisasi tersebut sesuai dengan hasil difraksi sinar-X yang dilakukan oleh Chowdhury dkk (2009), Li-yan dkk (2012), dan Wang dkk (2013) yang pada masing-masing sintesisnya menunjukkan puncak khas pada $2\theta = 11,6^\circ$. Munculnya puncak khas 2θ yang sama pada sampel (a), (b), (c), (d), (e), dan (f) tanpa disertai pergeseran puncak pada masing-masing sampel menunjukkan bahwa padatan HKUST-1 telah berhasil disintesis. Sampel (d) menunjukkan tingkat kristanilitas tertinggi dengan besar modulator 7,5 ekuivalen sedangkan sampel (f) menunjukkan

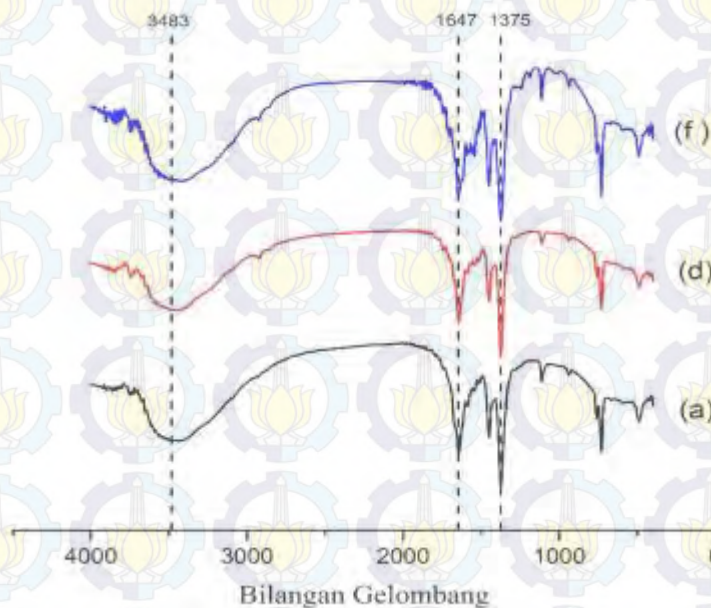
kristanilitas terendah dengan besar modulator 100 ekuivalen. Hal tersebut mengindikasikan bahwa terdapat kondisi optimum untuk mencapai kristanilitas tertinggi. Selain itu, penambahan modulator dengan jumlah berlebih tidak mengubah kerangka padatan HKUST-1 secara signifikan. Hal ini dibuktikan dengan tidak adanya pergeseran dari puncak-puncak tajam yang diperoleh.

Tabel 4.2 Derajat kristanilitas sampel HKUST-1

Sampel	Sudut 2θ ($^{\circ}$)			Σ Luas area di bawah kurva	Derajat kristalinitas (%)
	Puncak 1	Puncak 2	Puncak 3		
(a)	9,48	11,62	13,41	2331, 96	63,93
(b)	9,49	11,62	13,44	2893, 66	79,33
(c)	9,49	11,63	13,43	2600, 08	71,28
(d)	9,47	11,61	13,41	3647, 53	100
(e)	9,47	11,62	13,44	3436, 43	94,21
(f)	9,47	11,64	13,41	2261, 10	61,98

4.2.2 Hasil Analisis FTIR

Hasil karakterisasi FTIR dari padatan HKUST-1 ditunjukkan pada gambar 4.7:



Gambar 4.7 Spektra HKUST-1 sampel (a), (d), dan (f)

Tabel bilangan gelombang pada masing-masing sampel (a), (d), dan (f) ditunjukkan pada tabel berikut:

Tabel 4.3 Bilangan gelombang khas pada HKUST-1 referensi dan hasil sintesis

Referensi	$1/\lambda$ (cm ⁻¹)		
	(a)	(d)	(f)
1374-1450	1375	1375	1375
1599-1646	1647	1647	1647
3300-3500	3483	3483	3484

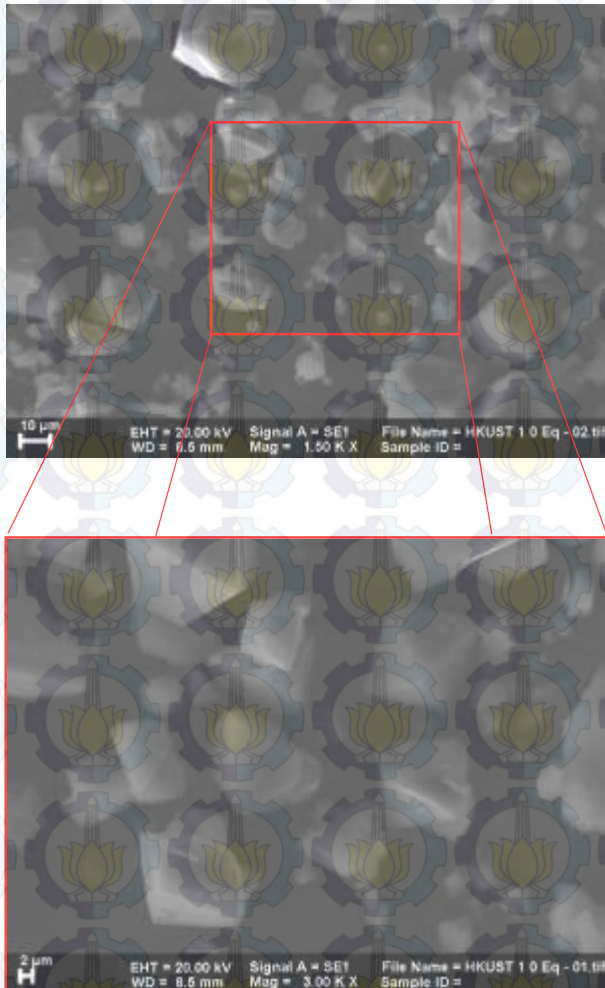
Berdasarkan hasil analisis, dapat dibuktikan bahwa padatan HKUST-1 telah terbentuk. Munculnya serapan pada bilangan gelombang 1375-1450 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C=C aromatik pada masing-masing sampel. Selain itu, munculnya serapan tajam pada bilangan gelombang 1600-1650 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C=O karbonil pada masing-masing sampel. Hasil analisis gugus karbonil pada masing-masing sampel menunjukkan pergeseran dari 1690-1730 (Liyana et al., 2012) menjadi 1600-1650. Pergeseran ini disebabkan karena penggunaan pelarut DMF menyebabkan deprotonasi pada asam benzentrikarboksilat sehingga dapat menghilangkan ligan benzentrikarboksilat yang tersumbat dalam jaringan kompleks yang terbentuk (Khan dan Jhung, 2009). Adanya serapan lebar pada bilangan gelombang 3000-3500 menunjukkan adanya gugus hidroksil yang berasal dari gugus karboksilat. Hal ini dibuktikan dengan munculnya serapan tajam pada bilangan gelombang ~ 1300 yang menunjukkan ikatan C-O tunggal pada gugus asam karboksilat.

Secara umum, hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa penambahan modulator tidak mempengaruhi gugus fungsi yang terdapat pada struktur HKUST-1. Pergeseran pada gugus C=O menandakan bahwa struktur HKUST-1 stabil dan penambahan modulator tidak mempengaruhi ikatan-ikatan antar atom-atom penyusun kerangka HKUST-1.

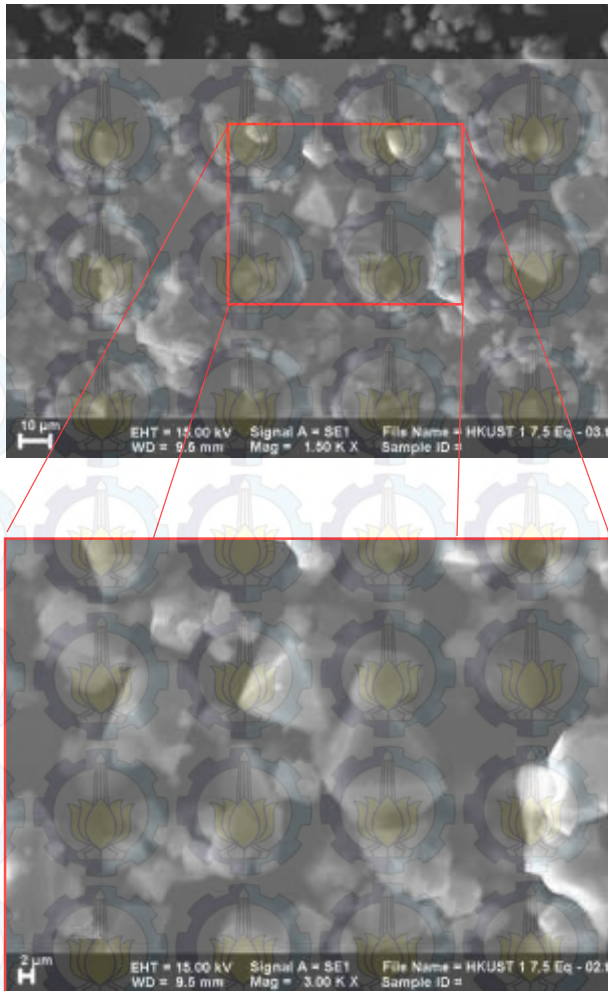
4.2.3 Hasil Pengamatan SEM dan Analisis EDX

Hasil pengamatan morfologi kristal HKUST-1 dengan penambahan modulator asam asetat ditunjukkan pada gambar 4.8 ; 4.9 ; dan 4.10. Morfologi HKUST-1 dengan penambahan modulator asam asetat sebesar 0 ekuivalen dan 7.5 Ekuivalen yang diperoleh menunjukkan perubahan ukuran kristal seperti

yang ditunjukkan oleh sampel (a) pada Gambar 4.8 dan sampel (d) pada Gambar 4.9:



Gambar 4.8 Morfologi kristal HKUST-1 sampel (a)

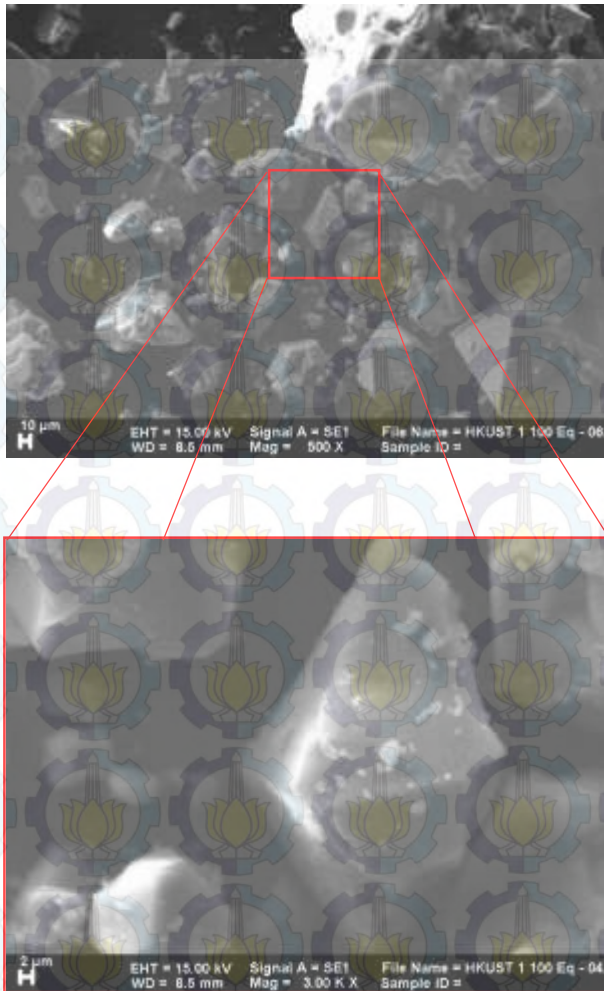


Gambar 4.9 Morfologi kristal HKUST-1 sampel (d)

Berdasarkan hasil tersebut, keberadaan modulator mempengaruhi ukuran dari kristal yang terbentuk (Li-yan dkk., 2012). Semakin banyak jumlah modulator yang ditambahkan,

kristal yang diamati semakin kecil dan teratur. Pada sampel (a), kristal yang terbentuk berupa oktahedral sempurna dan memiliki ukuran yang lebih besar daripada sampel (d). jika dilakukan perbesaran pada tiap-tiap sampel, keduanya ditemukan kristal bentuk oktahedral namun pada sampel (a), bentuk oktahedral terlihat lebih sempurna daripada sampel (d). sampel (d) menunjukkan bentuk kristal yang diperoleh lebih kecil daripada sampel (a) dan banyak ditemukan kristal-kristal oktahedral tidak sempurna. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh modulator asam asetat menstimulasi ukuran kristal yang lebih kecil dan teratur. Namun, di sisi lain, penambahan modulator yang berlebihan menyebabkan perubahan ukuran kristal yang lebih besar. Penambahan asam asetat yang berlebihan juga mempengaruhi pH kristal sehingga mempengaruhi optimasi pembentukan kristal HKUST-1 (Wang dkk., 2013).

Sebagai perbandingan, dilakukan analisis terhadap HKUST-1 dengan penambahan modulator asam asetat sebesar 100 ekuivalen yaitu sampel (f) sesuai pada Gambar 4.10. Penambahan modulator asam asetat dengan jumlah berlebih membuat ukuran kristal menjadi lebih besar dan banyak ditemui kristal-kristal besar yang tidak beraturan. Hal ini dapat dilihat dengan membandingkan gambar 4.9 dengan gambar 4.10. Sampel (f) juga menunjukkan adanya kristal oktahedral namun tidak sempurna. Hal ini disebabkan karena penambahan asam asetat yang berlebih menyebabkan terjadinya kompetisi antara ligan dengan modulator yang mempengaruhi proses nukleasi kristal. Selain itu, suasana sistem yang sangat asam menyebabkan rusaknya struktur kristal HKUST-1 (Umemura dkk, 2011; Wang dkk, 2013)



Gambar 4.10 Morfologi Kristal HKUST-1 sampel (f)

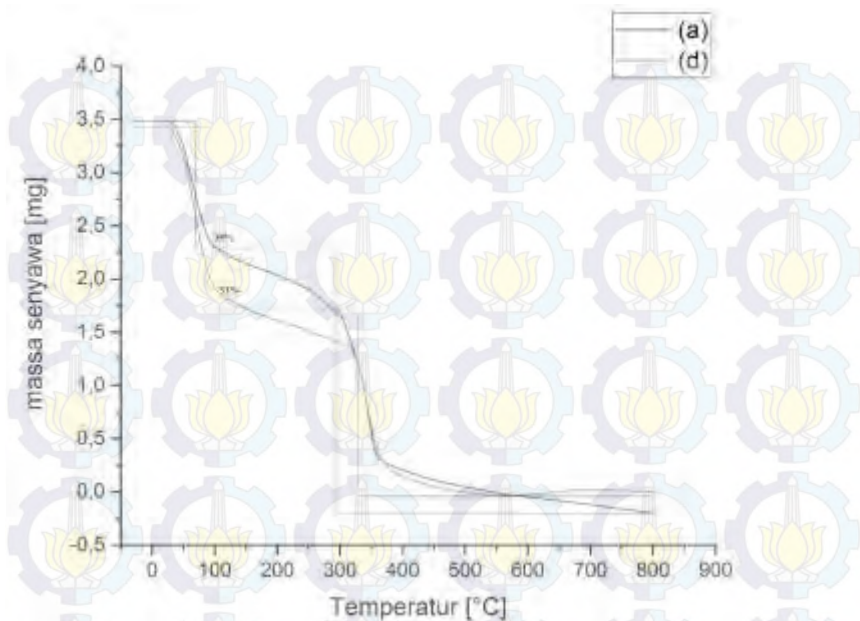
Hasil analisis EDX untuk sampel (a), dan (d) dilihat pada tabel 4.3. Tabel tersebut menunjukkan perkiraan komposisi unsur karbon (C), oksigen (O), dan tembaga (Cu) pada beberapa titik kristal HKUST-1. Berdasarkan hasil analisis, diperoleh hasil yang relatif sama untuk masing-masing komposisi unsur penyusun kristal HKUST-1 pada sampel (a) dan sampel (d).

Tabel 4.4 Hasil analisis EDX kristal HKUST-1

No	Unsur	komposisi berat (%)	
		HKUST-1 (a)	HKUST-1 (d)
1	C	25,87	28,35
2	O	22,86	42,93
3	Cu	51,27	28,72

4.2.4 Hasil Analisis Termogravimetri (TGA)

Hasil karakterisasi termogravimetri dari padatan HKUST-1 ditunjukkan pada Gambar 4.11. Analisis dilakukan dengan pemanasan dari suhu 25 °C hingga 800 °C dengan kecepatan suhu 5 °C/menit ditampilkan dalam bentuk kurva penurunan % berat padatan cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu. Pada grafik tersebut, terdapat 3 tahapan penurunan dari massa padatan HKUST-1. Tahapan pertama merupakan penguapan pelarut yang terjadi pada suhu 25-120 °C (Chui dkk., 1999)



Gambar 4.11 Grafik termogram HKUST-1 sampel (a) dan (d)

Penurunan pada suhu ~ 100 °C, terlihat perbedaan penurunan massa secara drastis antara sampel (a) dan sampel (d). secara luas, diperoleh 39% untuk sampel (a) dan 53% untuk sampel (d). Hal ini menunjukkan bahwa modulator asam asetat mampu membantu proses pembentukan kristal HKUST-1 berukuran lebih kecil sehingga menghasilkan luas permukaan yang relatif besar dan menyebabkan H_2O bereaksi menjadi ligan.

Tahapan kedua yaitu hilangnya molekul air pada suhu 120-293 °C. Tahapan hilangnya molekul air ini tidak terbaca oleh TGA sehingga data yang diperoleh hanya berupa plato

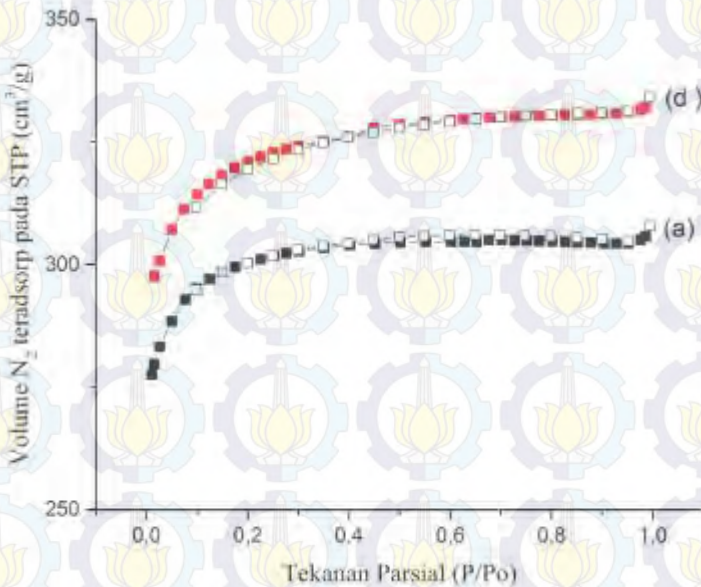
datar. Jumlah molekul air yang hilang secara umum dapat dihitung secara manual.

Tahapan ketiga merupakan rusaknya struktur HKUST-1 pada suhu kisaran ~ 370 °C. Pada tahapan ini, baik sampel (a) maupun sampel (d) mengalami perubahan berat yang sangat drastis dikarenakan rusaknya kerangka HKUST-1 dan terjadi dekomposisi ligan pada gugus karboksilat. Rusaknya kerangka tersebut menghasilkan senyawa CuO dimana senyawa tersebut terbentuk pada suhu 377 °C (Chowdhury dkk, 2009). Ketika CuO telah terbentuk, maka stabilitas termal dari masing-masing sampel dapat ditentukan berdasarkan kemampuan untuk mempertahankan massanya ketika proses pemanasan dilanjutkan. Berdasarkan penelitian ini, sampel (d) memiliki stabilitas termal yang lebih baik daripada sampel (a). Hal ini dibuktikan dengan stabilnya massa dari sampel (d) ketika proses pemanasan dilanjutkan daripada sampel (a) yang relatif terjadi penurunan massa ketika proses pemanasan dilanjutkan.

Dari data yang telah diperoleh, tahapan ketiga menunjukkan massa padatan sampel (d) lebih banyak daripada sampel (a). Hal ini membuktikan bahwa pada penambahan modulator pada sampel (d) menyebabkan perbesaran ukuran pori dan memperkecil ukuran partikel sehingga densitas dari padatan HKUST-1 semakin besar. Besarnya ukuran pori dan kecilnya ukuran partikel dari sampel (d) dapat dilihat pada hasil analisis SEM-EDX. Pada hasil tersebut, % atom Cu paling sedikit adalah sampel (d) sehingga menyebabkan ukuran kerangka HKUST-1 lebih kecil daripada sampel (a).

4.2.5 Adsorpsi-Desorpsi Isoterm Nitrogen

Kurva isotermal Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen pada padatan HKUST-1 ditunjukkan pada gambar 4.12. analisis dilakukan pada suhu 77 K dan suhu degassing sebesar 300 °C selama 3 jam.



Gambar 4.12 Kurva Isotermal Adsorpsi-desorpsi Nitrogen pada sampel (a) dan (d)

Sesuai dengan klarifikasi IUPAC, tipe kurva isoterm dari kedua material tersebut adalah tipe I. Hasil kurva isotermal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh chowdury dan kawan-kawan pada tahun 2009, yakni terjadi proses fisisorpsi gas pada material mikropori. Hal ini ditandai dengan munculnya aktivitas adsorpsi sejumlah nitrogen pada

lapisan monolayer pada pori-pori HKUST-1 pada posisi tekanan relatif kurang dari 0.2. Kemudian, ketika tekanan relatif dinaikkan hingga mencapai 0.8, tidak ada perubahan pada jumlah nitrogen yang teradsorb pada permukaan monolayer sehingga dilakukan peningkatan tekanan relatif hingga mencapai 1.0. Ketika tekanan relatif mencapai 0.9, terjadi kenaikan tajam pada kurva isothermal yang menunjukkan terjadinya aktivitas penyerapan sejumlah nitrogen pada dinding pori-pori HKUST-1. Tabel menunjukkan luas permukaan BET yang telah disintesis serta luas permukaan BET hasil penelitian sebelumnya.

Tabel 4.5 Karakterisasi Pori Material HKUST-1 metode BET

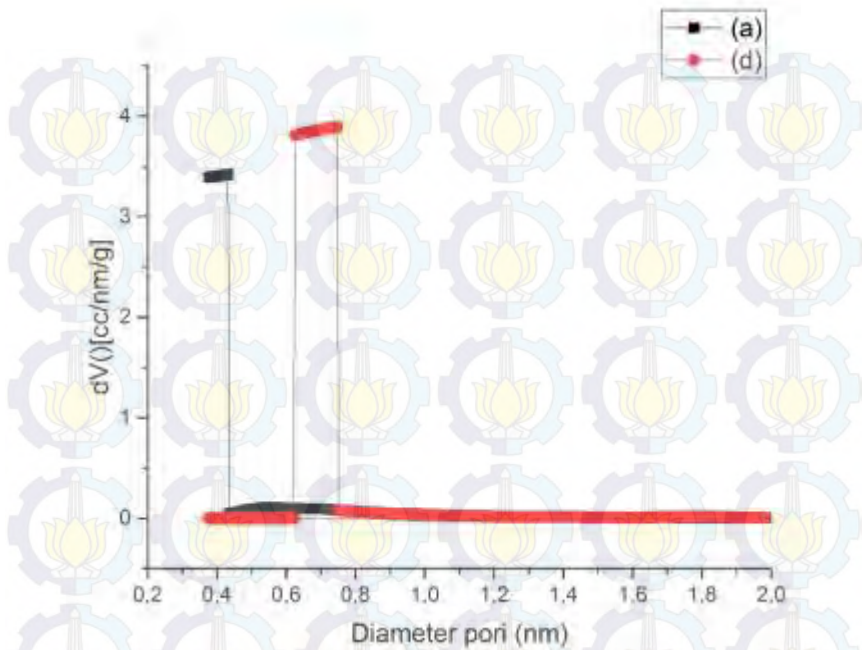
Referensi	Luas permukaan BET (m²/g)	Volume pori (cm³/g)
Sampel (a)	907	0,477
Sampel (d)	973	0,518
(Chowdurry dkk, 2009)	857	0,425
(Wang dkk, 2013)	993,6	0,470

Sampel (a) dan sampel (d) menunjukkan peningkatan adsorpsi tertinggi pada P/Po 0.994 dan 0.993 secara berurutan. Hal ini dapat terjadi karena muncul adsorpsi pada celah-celah antarpartikel sehingga terjadi pelebaran ukuran pori membentuk material mesopori. Selain itu, kedua sampel tersebut memiliki ukuran mikro yang lebih banyak. Hal ini ditunjukkan dengan terjadinya adsorpsi gas nitrogen pada P/Po 0.02-0.3. Ketika dilanjutkan dengan proses desorpsi hingga

mendekati $P/P_0 = 0$, jumlah nitrogen yang terdesorp sama banyak dengan jumlah nitrogen yang teradsorp untuk masing-masing sampel. Secara umum, terdapat pori-pori berukuran mikro dan meso untuk masing-masing sampel (a) dan sampel (d).

Berdasarkan grafik isothermal dari sampel (a) dan sampel (d), sampel (d) menghasilkan kurva yang lebih tinggi daripada sampel (a). Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan modulator asam asetat mempengaruhi jumlah nitrogen yang teradsorp pada permukaan monolayer. Dari hasil penelitian, diperoleh luas permukaan BET untuk sampel (a) dan (d) berturut-turut sebesar $907 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $973 \text{ m}^2/\text{g}$. perbedaan luas permukaan disebabkan adanya persaingan antara modulator monofungsional dan ligan monofungsional yang mempengaruhi kecepatan pertumbuhan jaringan organologam sehingga menghambat pertumbuhan dari kristal yang terbentuk (Li-yan dkk, 2012)

Sampel (a) dan sampel (d) didominasi oleh mikropori dan sedikit mesopori, sehingga dilakukan karakterisasi distribusi ukuran pori dengan perhitungan metode HK. Grafik ukuran pori dengan pemodelan HK dapat dilihat pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13 Distribusi ukuran pori dengan pemodelan HK pada sampel (a) dan (d)

Berdasarkan Gambar 4.13, secara umum material yang telah disintesis merupakan mikropori dengan sampel (a) berukuran < 0.4 nm dan sampel (d) < 0.6 nm). Data tersebut diperkuat dengan besar total volume pori untuk masing-masing sampel (a) dan (d) berturut-turut sebesar $0.477 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan $0.518 \text{ cm}^3/\text{g}$

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Sintesis HKUST-1 dengan dan tanpa penambahan modulator asam asetat telah dilakukan dan diperoleh informasi bahwa padatan HKUST-1 terbentuk dengan nilai kristanilitas yang relatif tinggi pada masing-masing sampel. Morfologi kristal HKUST-1 diperoleh berbentuk oktahedral sempurna dan oktahedral tidak sempurna. Pengaruh modulator asam asetat pada sintesis HKUST-1 menunjukkan bahwa penambahan modulator pada ekuivalen 7,5 diperoleh massa padatan HKUST-1 yang terbesar. Keberadaan modulator asam asetat mampu mengubah ukuran kristal HKUST-1 menjadi semakin kecil dan semakin banyak. Kerusakan struktur terjadi ketika dilakukan penambahan modulator dalam jumlah berlebih. Penambahan dalam jumlah berlebih menyebabkan kerusakan pada struktur HKUST-1 dan diperoleh ukuran kristal yang besar.

5.2 Saran

Dalam penelitian ini belum dilakukan pengaruh penggunaan modulator jenis lain sehingga diperlukan adanya penelitian lebih lanjut dengan perlakuan sintesis yang sama namun dengan modulator yang berbeda.

“Halaman ini sengaja Dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Atkins P. (2010) *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. 5th Revised edition edition., Oxford University Press, Oxford ; New York.
- Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Ohrstrom L., O'Keeffe M., Suh M. P. dan Reedijk J. (2013) *Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations*. Pure and Applied Chemistry **85**, 1715–1724.
- Bragg W. L. (1913) *The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **89**, 248–277.
- Brown M. E. ed. (2004) *Introduction to Thermal Analysis*., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Cheetham A. K., Férey G. dan Loiseau T. (1999) *Open-Framework Inorganic Materials*. Angewandte Chemie International Edition **38**, 3268–3292.
- Chowdhury P., Bikkina C., Meister D., Dreisbach F. dan Gumma S. (2009) *Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes*. Microporous and Mesoporous Materials **117**, 406–413.
- Coats A. W. dan Redfern J. P. (1963) *Thermogravimetric analysis. A review*. Analyst **88**, 906–924.

- Czaja A. U., Trukhan N. dan Müller U. (2009) *Industrial applications of metal–organic frameworks*. Chem. Soc. Rev. **38**, 1284–1293.
- Demazeau G. (2010) *Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends*. , 999 – 1006.
- Dincă M. dan Long J. R. (2008) *Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites*. Angewandte Chemie International Edition **47**, 6766–6779.
- Dunitz J. D. (1995) *Diffraction of X-Rays by Crystals*. In X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules Verlag Helvetica Chimica Acta. pp. 23–72.
- Goldstein J. (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition.*, Springer US.
- Griffiths P. R. dan Haseth J. A. D. (2007) *Fourier Transform Infrared Spectrometry.*, John Wiley & Sons.
- Gutschke S. O. H., Molinier M., Powell A. K., Winpenny R. E. P. dan Wood P. T. (1996) *Engineering coordination architecture by hydrothermal synthesis; preparation, X-ray crystal structure and magnetic behaviour of the coordination solid $[Mn_3\{C_6H_3(CO_2)_{3-1,3,5}\}_2]$* . Chem. Commun., 823–824.
- Khan N. A. dan Jhung S. H. (2009) *Facile Syntheses of Metal-organic Framework $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ under Ultrasound*. **30**, 2921.
- Lin K.-S., Adhikari A. K., Ku C.-N., Chiang C.-L. dan Kuo H. (2012) *Synthesis and characterization of porous HKUST-*

- I metal organic frameworks for hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 13865–13871.
- Li-yan Na, Rui-Nian H., Gui-Ling N. dan Xiao-xia O. (2012) *Nano/micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature. Chem. Res. Chinese Universities* **28**, 555–558.
- McMullan D. (1995) *Scanning electron microscopy 1928–1965. Scanning* **17**, 175–185.
- Min Wang Q., Shen D., Bülow M., Ling Lau M., Deng S., Fitch F. R., Lemcoff N. O. dan Semanscin J. (2002) *Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. Microporous and Mesoporous Materials* **55**, 217–230.
- Pech R. dan Pickardt J. (1988) *catena -Triaqua- μ -[1,3,5-benzenetricarboxylato(2)]-copper(II). Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **44**, 992–994.
- Petit C., Wrabetz S. dan Badosz T. J. (2012) *Microcalorimetric insight into the analysis of the reactive adsorption of ammonia on Cu-MOF and its composite with graphite oxide. J. Mater. Chem.* **22**, 21443–21447.
- Ranft A., Betzler S. B., Haase F. and Lotsch B. V. (2013) *Additive-mediated size control of MOF nanoparticles. CrystEngComm* **15**, 9296–9300.
- Rini dan Lingga (2010) *Optimasi Aktivasi Zeolit Alam untuk Dehumidifikasi. Universitas Diponegoro, Semarang.*

- Schlichte K., Kratzke T. dan Kaskel S. (2004) *Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$* . Microporous and Mesoporous Materials **73**, 81–88.
- Senthil Kumar R., Senthil Kumar S. dan Anbu Kulandainathan M. (2013) *Efficient electrosynthesis of highly active $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -MOF and its catalytic application to chemical reduction*. Microporous and Mesoporous Materials **168**, 57–64.
- Sing K. (2001) *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **187–188**, 3–9.
- Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. dan Crouch S. R. (2013) *Fundamentals of Analytical Chemistry. 9 edition.*, Cengage Learning, Belmont, CA.
- Smith K. C. A. dan Oatley C. W. (1955) *The scanning electron microscope and its fields of application*. Br. J. Appl. Phys. **6**, 391.
- Stephen S. Y. Chui S. M.-F. L. (1999) *A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$* . Science **283**, 1148–1150.
- Trunschke A. (2012) *Synthesis of Inorganic Materials by Solvothermal Methods. department of Inorganic Chemistry*.
- Tsuruoka T., Furukawa S., Takashima Y., Yoshida K., Isoda S. dan Kitagawa S. (2009) *Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented*

Attachment Growth. Angewandte Chemie International Edition **48**, 4739–4743.

Umemura A., Diring S., Furukawa S., Uehara H., Tsuruoka T. dan Kitagawa S. (2011) *Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation*. J. Am. Chem. Soc. **133**, 15506–15513.

Wang F., Guo H., Chai Y., Li Y. dan Liu C. (2013) *The controlled regulation of morphology and size of HKUST-1 by “coordination modulation method.”* Microporous and Mesoporous Materials **173**, 181–188.

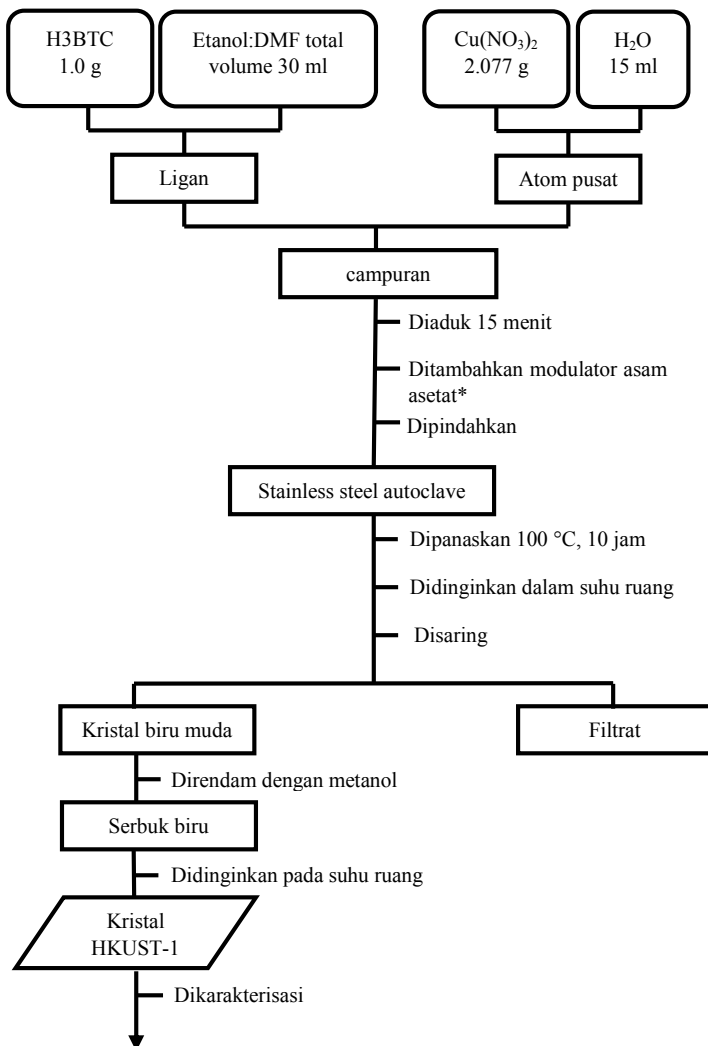
Yan X., Komarneni S., Zhang Z. dan Yan Z. (2014) *Extremely enhanced CO₂ uptake by HKUST-1 metal–organic framework via a simple chemical treatment*. Microporous and Mesoporous Materials **183**, 69–73.

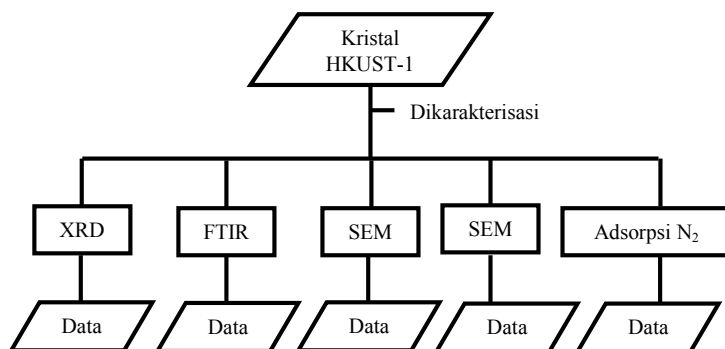
“Halaman ini sengaja Dikosongkan”

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Skema Kerja	59
Lampiran B	Perhitungan Kristanilitas Relatif	61
Lampiran C	Karakterisasi HKUST-1	62

LAMPIRAN A SKEMA KERJA





(*) = variasi penambahan ekuivalen modulator 0 Eq, 2.5 Eq, 5 Eq, 7.5 Eq, 10 Eq, dan 100 Eq

LAMPIRAN B

PERHITUNGAN KRISTANILITAS RELATIF

Nilai kristanilitas relatif (C) dari HKUST-1 dapat dihitung berdasarkan perhitungan yang dilakukan oleh Venna dkk (2010) pada MOF ZIF-8. Perhitungan nilai kristanilitas dilakukan dengan menghitung nilai luas dibawah kurva dengan daerah 2 θ paling luas dari puncak khas pada MOF yang dianalisis. Persamaan nilai kristanilitas relative adalah sebagai berikut:

$$(C) = \frac{\text{Luas dibawah kurva puncak khas sampel yang diamati}}{\text{luas dibawah kurva puncak khas terbesar}}$$

Contoh perhitungan:

Diketahui: - Area dibawah kurva sampel (a) = 2331.96
 - Area dibawah kurva sampel (d) = 3647.53

Ditanya: Kristanilitas relatif (C) HKUST-1?

Jawab:

$$(C) = \frac{\text{Luas dibawah kurva puncak khas sampel yang diamati}}{\text{luas dibawah kurva puncak khas terbesar}}$$

$$(C) = \frac{2331.96}{3747.53}$$

$$(C) = 0.6393$$

$$\% (C) = 0.6393 \times 100 \%$$

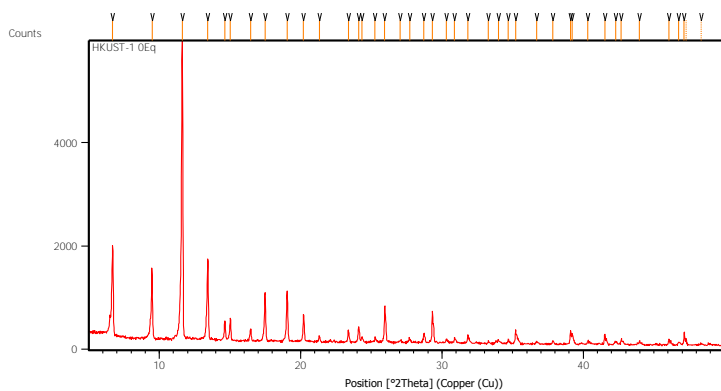
$$\% (C) = 63.93 \%$$

LAMPIRAN C

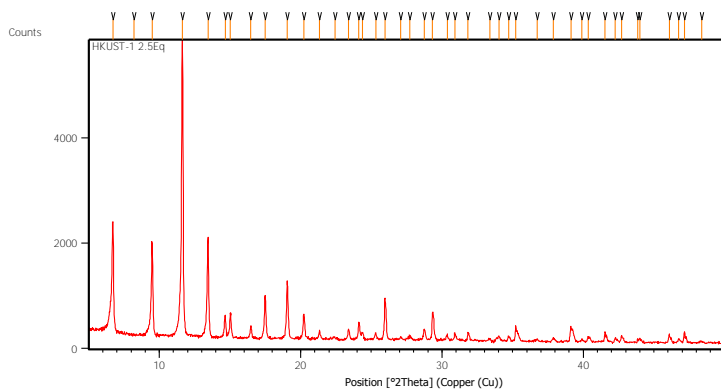
KARAKTERISASI HKUST-1

Difraksi Sinar-X

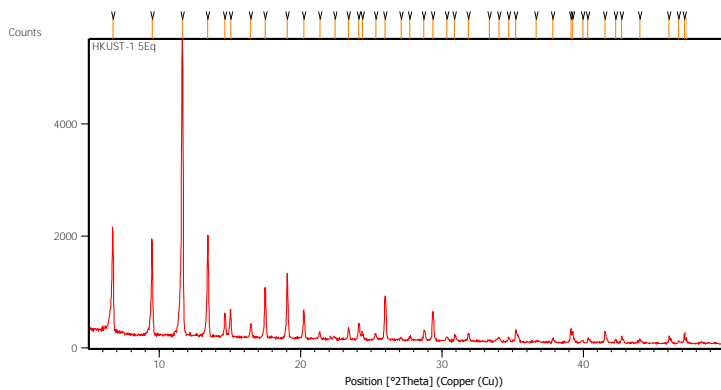
Dikfraktogram HKUST-1 (a)



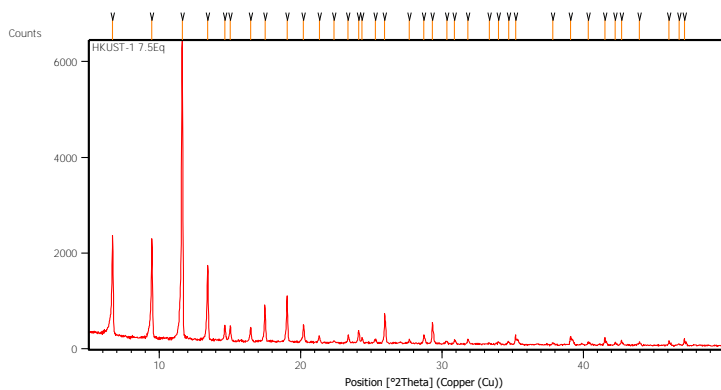
Dikfraktogram HKUST-1 (b)

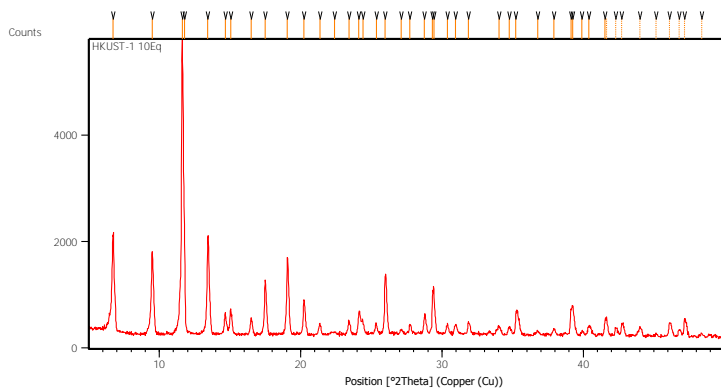
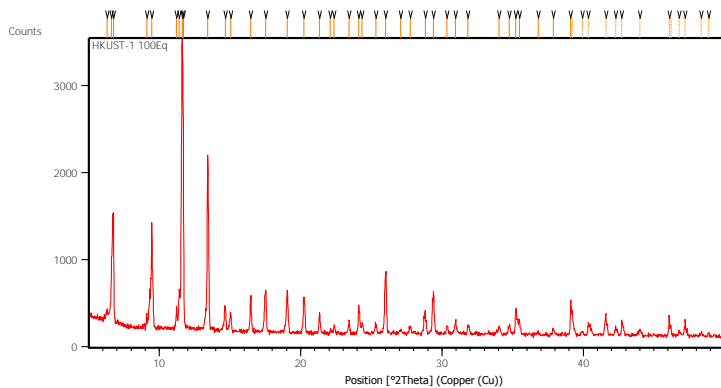


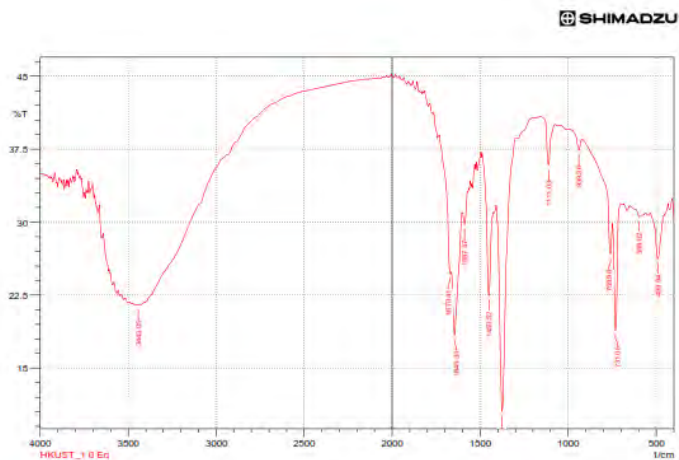
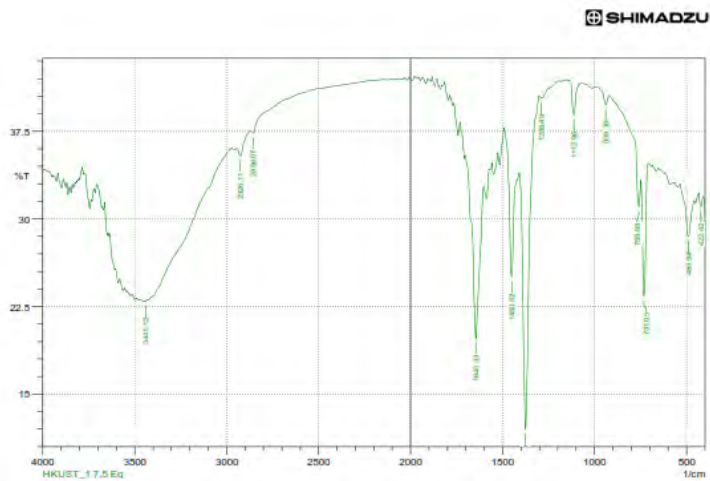
Dikfraktogram HKUST-1 (c)



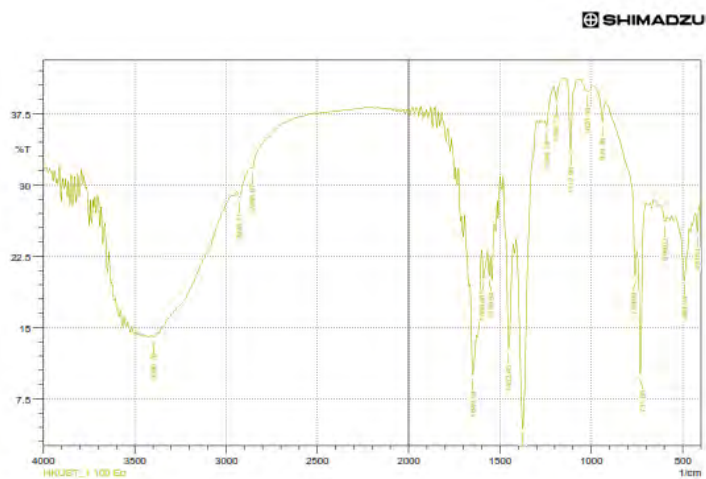
Dikfraktogram HKUST-1 (d)



Dikfraktogram HKUST-1 (e)**Dikfraktogram HKUST-1 (f)**

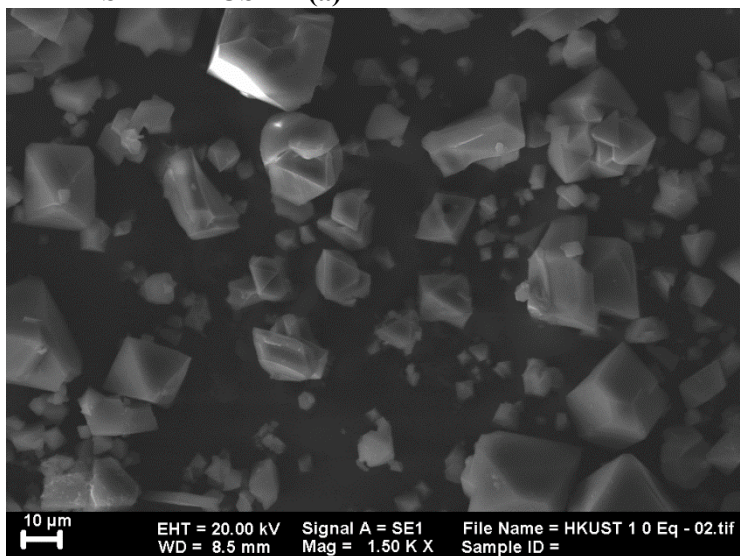
FTIR**Grafik FTIR HKUST-1 (a)****Grafik FTIR HKUST-1 (d)**

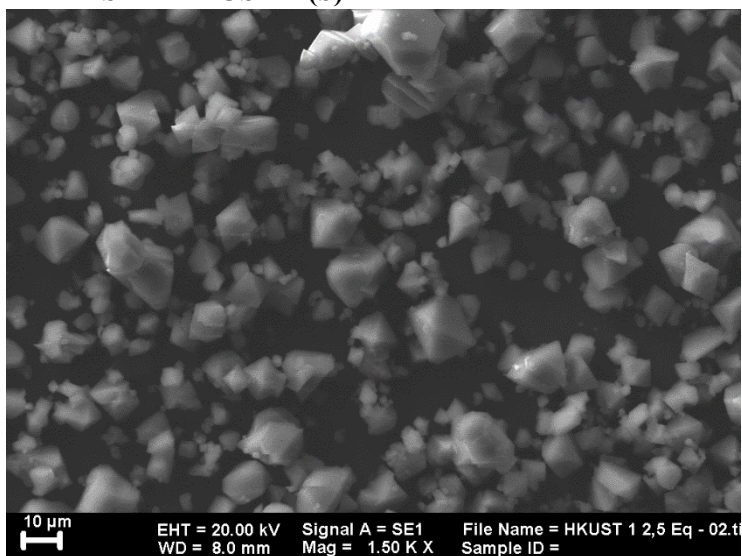
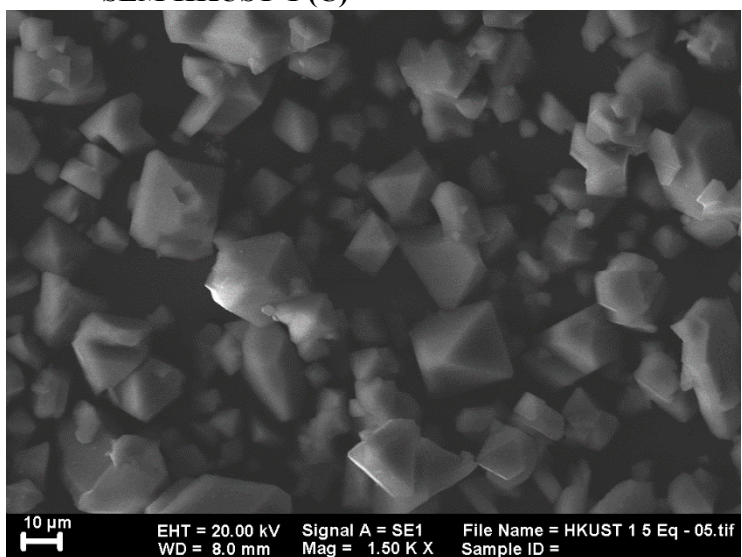
Grafik FTIR HKUST-1 (f)

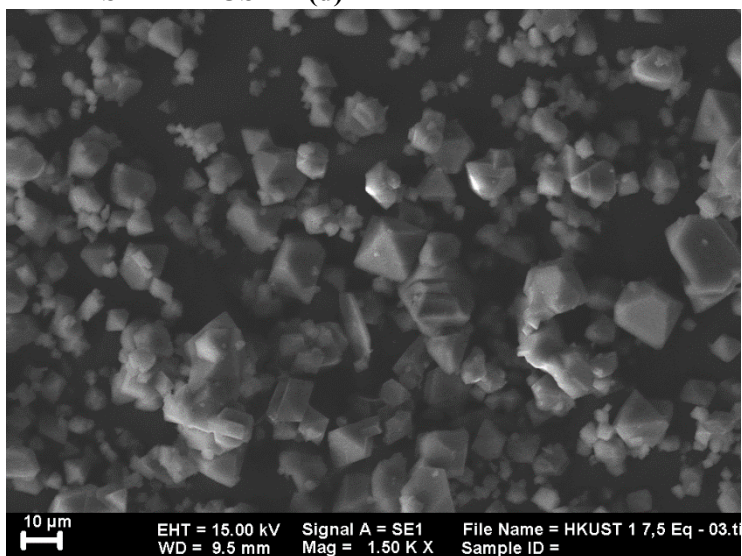
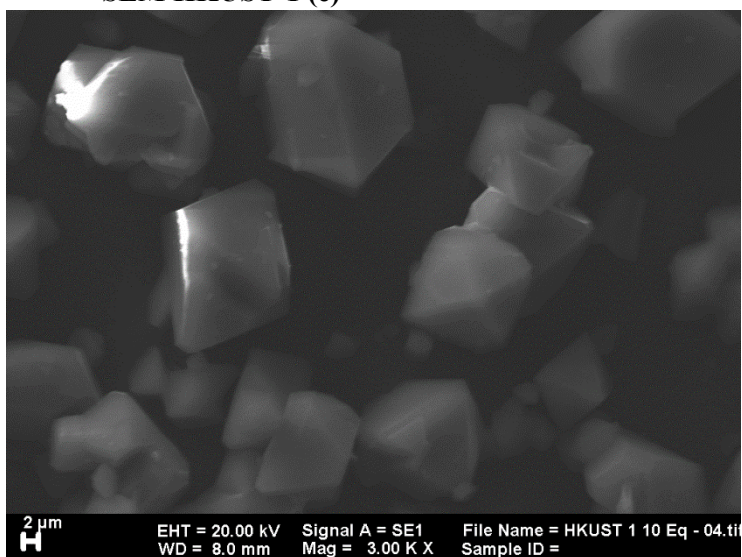


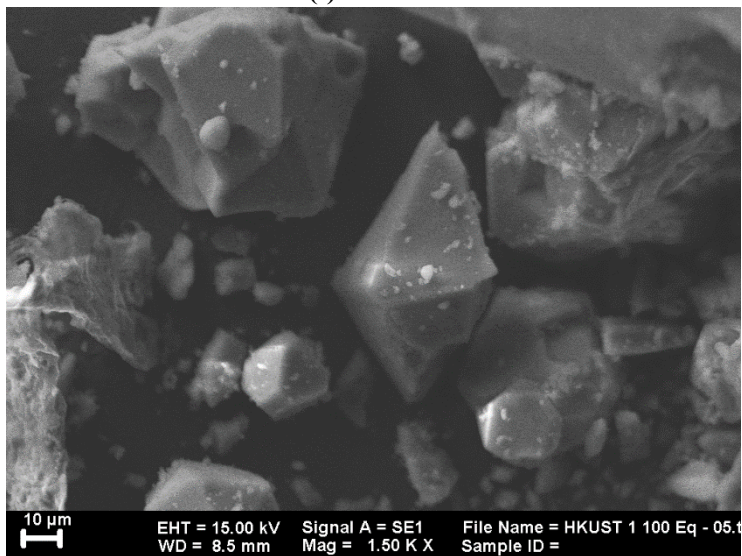
SEM

SEM HKUST-1 (a)



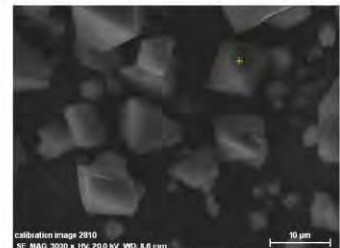
SEM HKUST-1 (b)**SEM HKUST-1 (C)**

SEM HKUST-1 (d)**SEM HKUST-1 (e)**

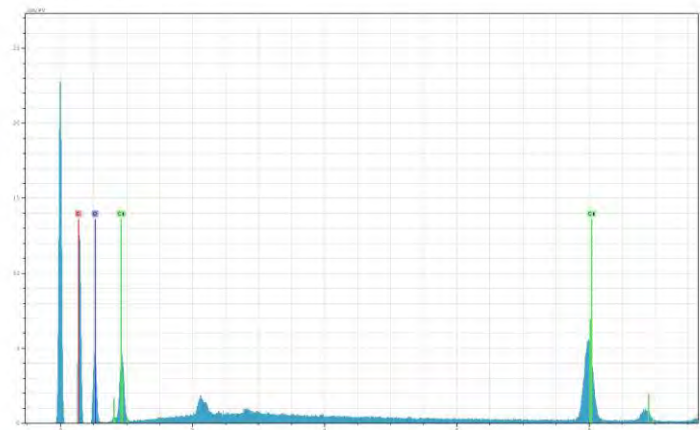
SEM HKUST-1 (f)

SEM EDX dan Mapping
EDX HKUST-1 (a)

HKUST 1 0 Eq



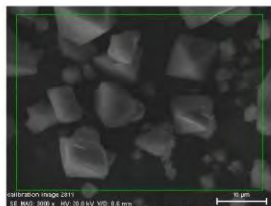
calibration image 2810 Date 3/26/2015 11:06:17 AM Image size 512 x 384 Mag 3000x HV 20.0kV



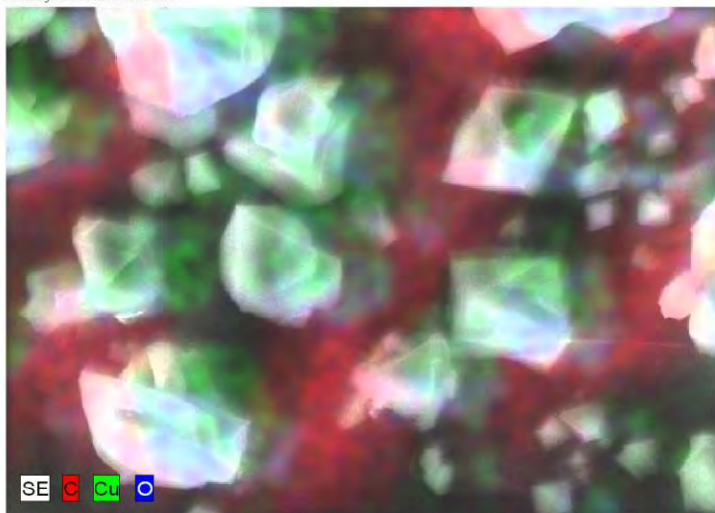
Date: 3/26/2015 11:07:09 AM HV: 20.0kV Puls th.: 6.26kcp/s

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	21.13	25.87	49.07	2.8
O	8	K-series	18.68	22.86	32.55	2.8
Cu	29	K-series	41.88	51.27	18.38	1.2
Total:			81.69	100.00	100.00	

HKUST 1 0 Eq

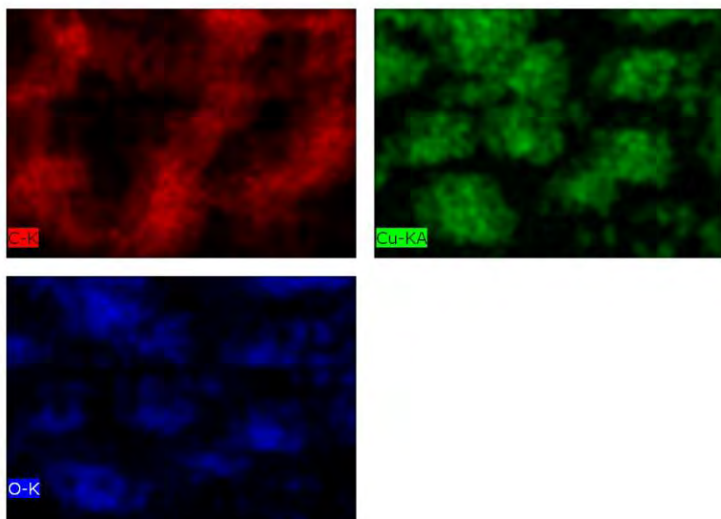


calibration image 21 2219 Date: 3/26/2015 11:09:03 AM Image size: 470 x 335 Mag: 3000x HV: 20.0kV



3/26/2015

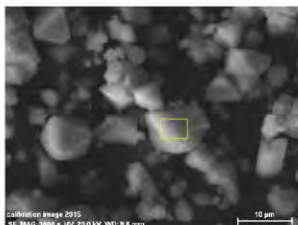
2. Page



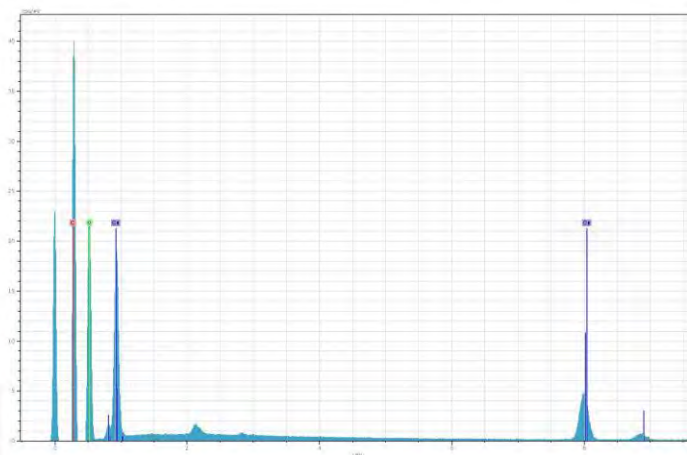
C-K, Cu-KA, O-KDate:3/26/2015 11:10:18 AM
Image size:470 x 335
Mag:3000x
HV:20.0kV

EDX HKUST-1 (d)

HKUST 1 7,5 Eq



calibration image 2815 Date: 3/26/2015
 12:02:11 PM Image size: 512 x
 384 Mag: 3000x HV: 20.0kV

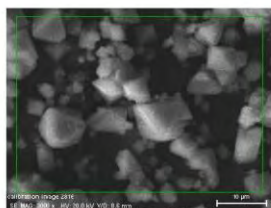


El AN Series unkn. C norm. C Atom. C Error
 [wt. %] [wt. %] [at. %] [%]

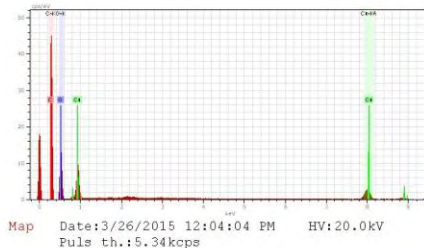
C	6	K-series	29.70	28.35	42.95	3.3
O	8	K-series	44.97	42.93	48.82	5.1
Cu	29	K-series	30.09	28.72	8.22	0.8

Total: 104.76 100.00 100.00

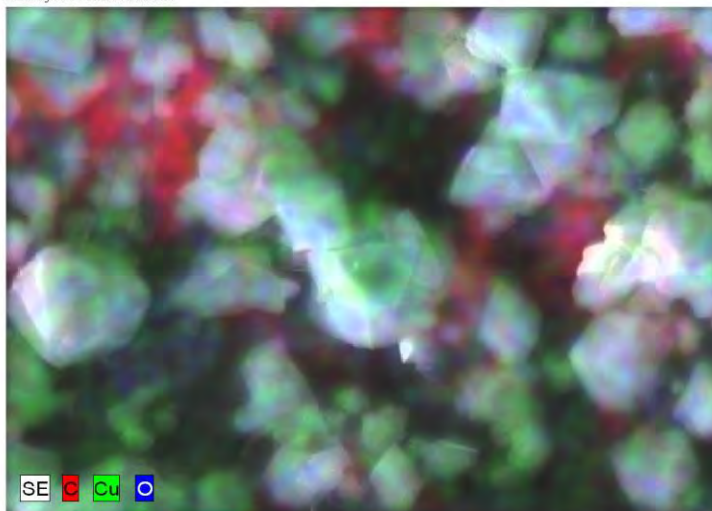
HKUST 1 7,5 Eq

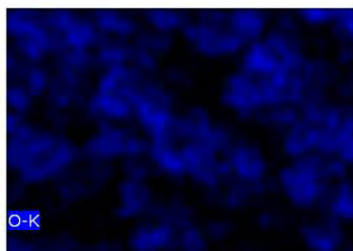
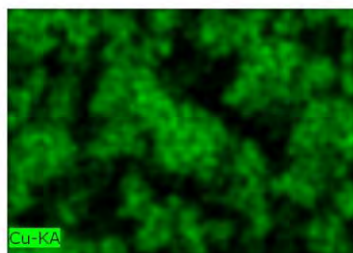
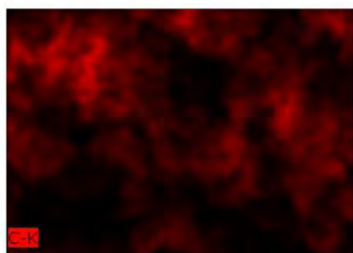


calibration image 2816 Date: 3/26/2015
12:02:11 PM Image size: 512 x
384 Mag: 3000x HV: 20.0kV



calibration image 21 2223 Date: 3/26/2015 12:04:05 PM Image size: 470 x
335 Mag: 3000x HV: 20.0kV

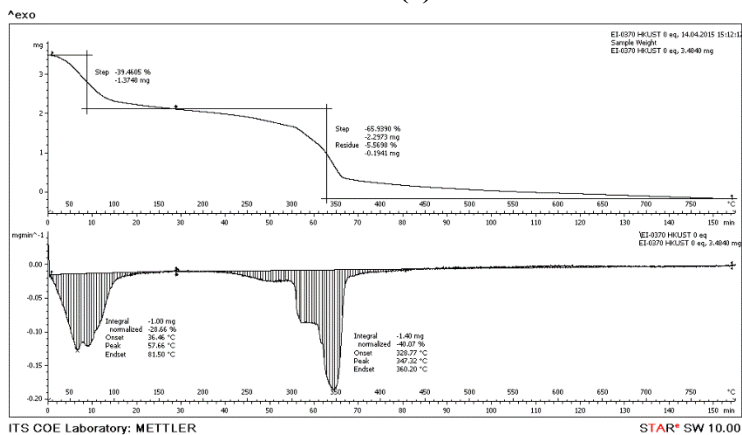




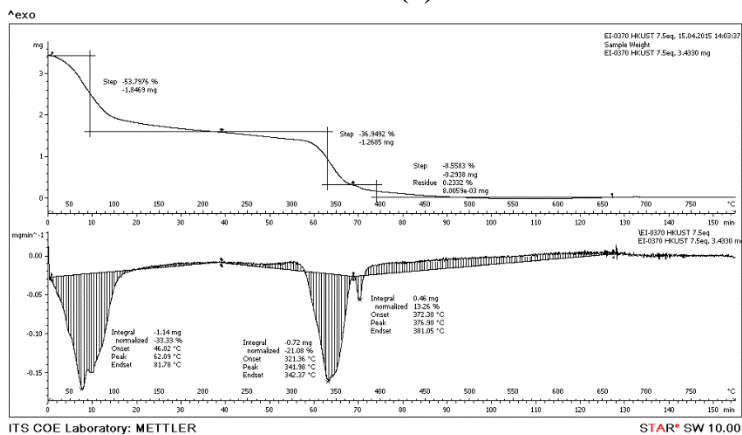
C-K, Cu-KA, O-KDate:3/26/2015 12:05:20 PM
Image size:470 x 335
Mag:3000x
HV:20.0kV

TGA

Kurva TGA HKUST-1 (a)

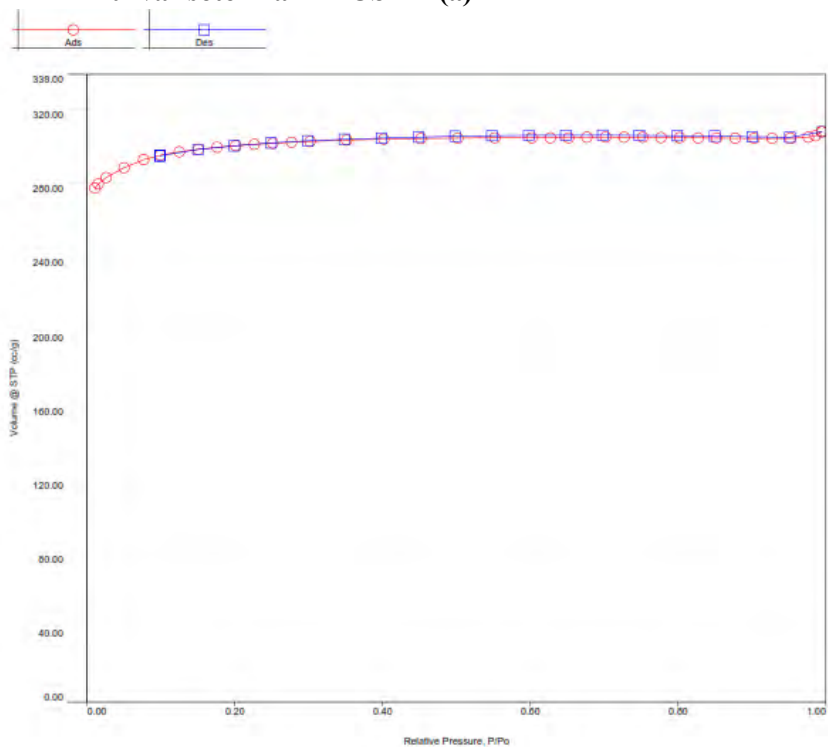


Kurva TGA HKUST-1 (d)

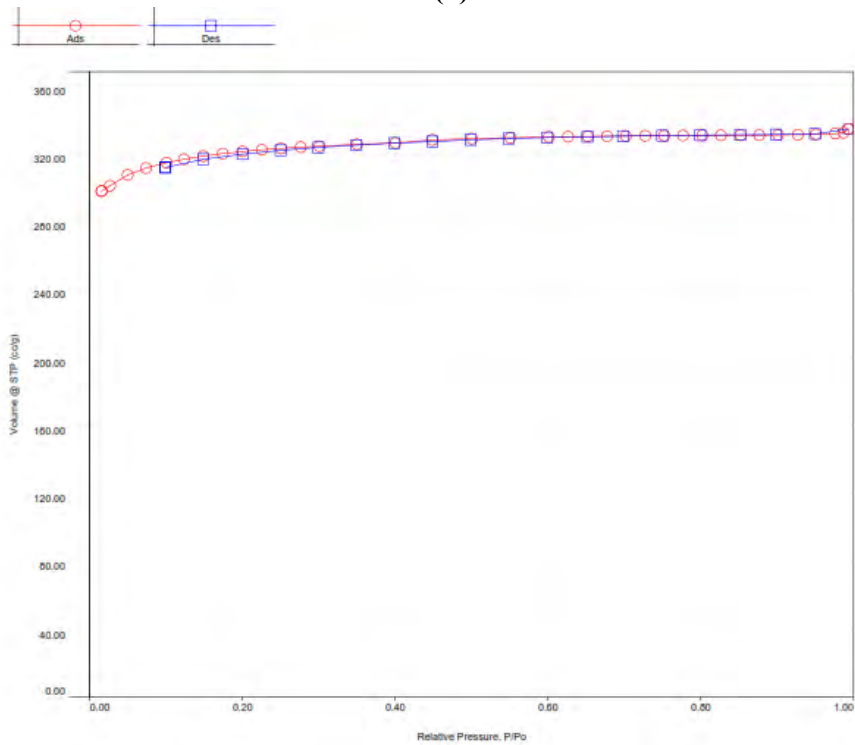


Adsorpsi-desorpsi Nitrogen

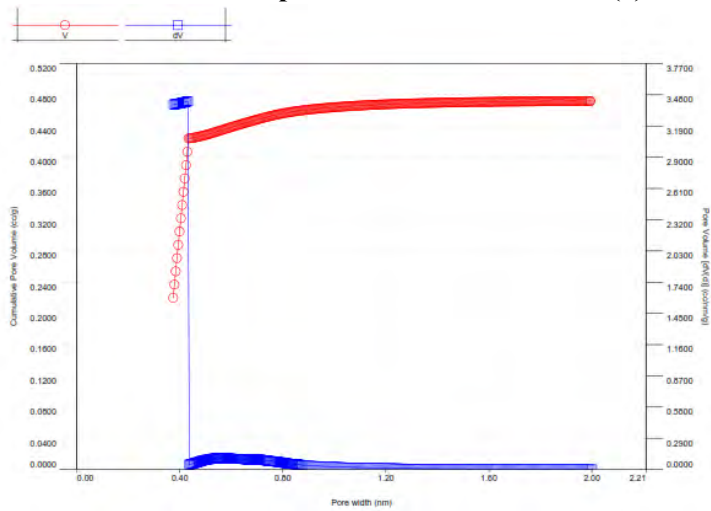
Kurva Isotermal HKUST-1 (a)



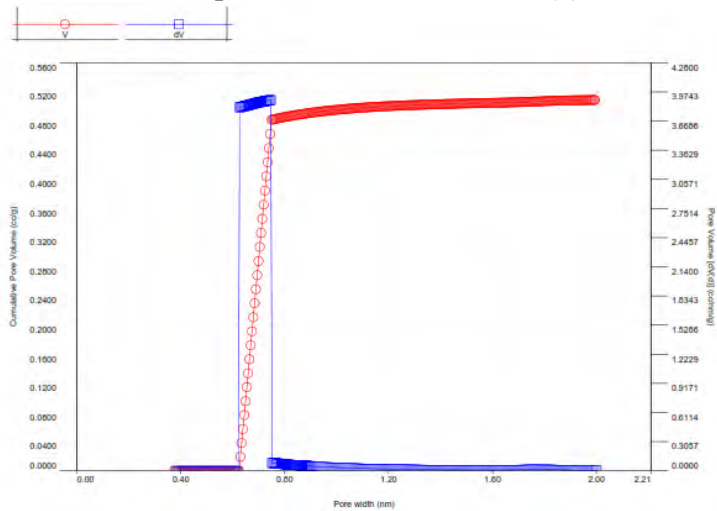
Kurva Isotermal HKUST-1 (d)



Grafik Distribusi Pori pemodelan HK HKUST-1 (a)



Grafik Distribusi pemodelan HK HKUST-1 (d)



“Halaman ini sengaja Dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Muhammad Raihan Hasan, lahir di Surabaya tanggal 1 Agustus 1993, merupakan anak ke-1 dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Islam Al-azhar 11 Surabaya (1999-2005), SMP Islam Al-Azhar 13 Surabaya (2005-2008), dan SMA Negeri 1 Surabaya (2008-2011). Setelah lulus SMA, penulis melanjutkan jenjang pendidikan S1 dan diterima di Jurusan Kimia

FMIPA-ITS melalui jalur SNMPTN Tertulis tahun 2011 dengan NRP 1411100087. Selama kuliah, penulis pernah aktif di organisasi kemahasiswaan, yaitu Staff pengajar ITS Mengajar (2012-2013), Staff Divisi Hubungan Luar ITS JAZZ Community (2012-2013), dan Kepala Divisi Hubungan Luar ITS JAZZ (2013-2014). Di samping aktivitas organisasi kemahasiswaan, mengikuti beberapa pelatihan menjadi panitia kegiatan diberbagai kegiatan baik dalam lingkup HIMKA, CIS, BEM FMIPA dan BEM ITS, serta aktivitas eksternal kampus. Selain itu, penulis juga pernah melakukan Kerja Praktek di laboratorium Uji Kimia PT Petrokimia Gresik . Penulis mengambil Tugas Akhir di bidang Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan jenjang pendidikan S1 di Jurusan Kimia FMIPA-ITS dibawah bimbingan Dra. Ratna Edianti, MS. Ph.D. Semoga hasil penelitian ini mampu memberikan manfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan, khususnya ilmu kimia. Penulis dapat dihubungi melalui *email* raihan.hasan0108@gmail.com